

Entwicklung numerischer Methoden zur Anwendung detaillierter Chemie in komplexen Verbrennungssystemen

vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl. - Chem. Thorsten Meier

aus Baden-Baden

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. J. Janicka
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. O. Deutschmann
Tag der Einreichung:	25. Oktober 2016
Tag der mündlichen Prüfung:	14. Dezember 2016

Darmstadt 2017

D17

Für Ashley
(2010 – †2015)

Eidestattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Ich erkläre außerdem, dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Thorsten Meier

Darmstadt, den 25. Oktober 2016

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank nachstehenden Personen entgegen bringen, ohne deren Mithilfe die Anfertigung meiner Dissertation niemals zustande gekommen wäre:

Mein Dank gilt zunächst Herrn Prof. J. Janicka, meinem Doktorvater, für die Betreuung dieser Arbeit, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die freundliche Unterstützung. In zahlreichen Gesprächen erhielt ich interessante, fachliche Anregungen mit neuen Aspekten für meine Arbeit. Ich bin dankbar für die Möglichkeit, meine Promotion am Institut für Energie- und Kraftwerkstechnik der Technischen Universität Darmstadt durchzuführen zu dürfen.

Herrn Prof. O. Deutschmann danke ich für das Korreferat. Mein Interesse für die numerische Arbeit entstand während der Durchführung meiner Diplomarbeit im Jahr 2011, die ich unter Ihrer Leitung am Institut für Chemische Technik am KIT in Karlsruhe durchführen konnte. Der konstruktive Austausch und die Auseinandersetzung während meiner Arbeit dort prägte mein grundsätzliches Verständnis im Bereich der Wissenschaft und bestärkte mich im kritischen Nachdenken.

Ferner danke ich Herrn W. Kollmann für seine Unterstützung vor allem in Bezug auf die numerischen, mathematischen Grundlagen. Die fachlichen Gespräche mit Ihnen erlebte ich als sehr konstruktiv und bereichernd.

Des Weiteren danke ich meinen Kollegen für zahlreiche fachliche Diskurse und für den sozialen Austausch neben der Arbeit. Besonders hervorheben möchte ich hierbei meine Bürokollegen, die für mich immer ein offenes Ohr hatten, auf fachlicher als auch sozialer Ebene. Ich danke euch herzlich für die vielen unterhaltsamen Stunden, die meine Arbeit sehr angenehm machten und für eure Bereitschaft meine fachlichen Probleme und Erkenntnisse jederzeit auf konstruktive Weise miteinander zu diskutieren. Das gilt insbesondere für Guido Kuenne, Robert Knappstein und Esra Yildar, denen ich für die enge Zusammenarbeit danken möchte. Die zahlreichen, zweckdienlichen Diskussionen, kritischen Betrachtungen und differenzierten Anmerkungen waren für mich persönlich und fachlich sehr bereichernd und werden mir in guter Erinnerung bleiben. Ich danke Euch auch für die aufmunternden Worte, die mir immer wieder Kraft und Mut gaben die Dissertation zu Ende zu schreiben.

Meinen Freunden danke ich für die Unterstützung neben der Arbeit: den Themenwechsel, das offene Ohr in allen Belangen sowie die unterhaltsamen und lustigen Stunden.

Tief verbunden und dankbar bin ich meinen Eltern und meinem Bruder mit Familie. Danke für die jahrelange Unterstützung, die es mir erst ermöglicht haben den akademischen Weg einzuschlagen. Sowohl aus finanzieller Sicht, aber besonders durch Eure moralische Ermutigung zu jeder Zeit wurde diese Promotion realisierbar.

Meiner Familie danke ich für den wichtigen und erholsamen Ausgleich nach der Arbeit. Besonders meiner Frau Britta danke ich für Ihre unermüdliche Unterstützung.

Darmstadt, im Oktober 2016

Thorsten Meier

Vernachlässige nie deine Aufmerksamkeit
auch gegenüber den kleinsten Dingen.
Bemühe dich, das Wesen auch dessen zu erkennen,
das unsichtbar bleibt.

Miyamoto Musashi, 1584-1645

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Motivation und Hintergrund	1
1.2	Stand der Forschung	2
1.3	Zielsetzung	4
1.4	Aufbau der Arbeit	4
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Kinetische Gastheorie	6
2.1.1	Erhaltungsgleichung der Spezies	8
2.1.2	Massenerhaltungsgleichung	10
2.1.3	Erhaltungsgleichung für den Impuls	10
2.1.4	Erhaltungsgleichung der Energie	11
2.2	Transportkoeffizienten	12
2.2.1	Diffusionskoeffizienten	12
2.2.2	Viskosität	13
2.2.3	Wärmeleitfähigkeit	14
2.3	Reaktionskinetik	15
2.3.1	Berechnung der Reaktionskonstanten	16
2.3.2	Druckabhängige Reaktionskonstanten	17
2.4	Flamelet-Generated-Manifold	18
3	Numerische Behandlung	20
3.1	Direkte numerische Simulation	20
3.2	Räumliche Diskretisierung des geometrischen Definitionsbereich	21
3.2.1	Finite-Volumen Methode in Anwendung auf die Transportgleichungen	22
3.2.2	Interpolation der Terme auf die Zellflächen	23
3.3	Theoretische Grundlagen der Runge-Kutta-Verfahren	25
3.3.1	Ordnungsbedingungen von expliziten Runge-Kutta-Methoden	30
3.3.2	Diagonal-Implizite Runge-Kutta Methoden: Rosenbrock	32
3.3.3	Ordnungsbedingungen von Rosenbrock Methoden	34
3.3.4	Zusammenfassung der Parameter der betrachteten Runge-Kutta Methoden	37
3.3.5	Dynamische Schrittweitenanpassung durch die Embedded Formula	38
3.4	Integrationsverfahren des chemischen Differentialgleichungssystems: LSODE	41
3.5	Stabilität numerischer Integrationsverfahren	46
3.5.1	Allgemeine Formulierung der Stabilitätsfunktion für Runge-Kutta Methoden	49
3.5.2	Stabilitätsanalyse der expliziten Runge-Kutta Methoden	50

3.5.3	Stabilitätsanalyse der Rosenbrock-Methoden	52
3.6	Anwendung der Verfahren auf steife Differentialgleichungen	58
3.6.1	Generische Differentialgleichung	58
3.6.2	Chemisches Reaktionssystem	63
3.7	Druckkorrekturverfahren	69
3.8	Implementierung der Runge-Kutta Methoden in FASTEST	71
4	Detaillierte Chemie	72
4.1	Reaktionsmechanismen	72
4.2	Behandlung des chemischen Quellterms in FASTEST	74
4.2.1	Erörterung der Problemstellung zur Berechnung von detaillierter Chemie	74
4.2.2	Annahmen zur numerischen Umsetzung in FASTEST	77
4.2.3	Analytische Behandlung der Jacobi-Matrix des chemischen Differentialgleichungssystems in LSODE	79
4.3	Praktische Umsetzung der Integration des chemischen Gleichungssystems in FASTEST	82
4.3.1	Verarbeitung der Eingabe- und Steuerdateien	83
4.3.2	Kopplung der Subintegration von DC mit FASTEST	87
5	Verifikation der detaillierten Chemie in FASTEST	89
5.1	Vergleich der laminaren Flammgeschwindigkeit von FASTEST	90
5.1.1	Diffusionsmodell mit konstanter Lewis-Zahl	92
5.1.2	Diffusionsbehandlung mittels Fick'schem Gesetz	95
5.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	96
5.2	Anforderungen an die räumlichen Auflösung von vorgemischten, laminaren Flammen	96
5.2.1	Bewertung der räumlichen Ausdehnung der Flamme	97
5.2.2	Abhängigkeit der räumlichen Diskretisierung einer vorgemischten Flamme	100
5.2.3	Zusammenfassung der Gitterabhängigkeit	106
5.3	Vergleich des chemischen Lösungsverfahrens in FASTEST mit CHEMKIN II .	107
5.3.1	Beschreibung des Testfalles	107
5.3.2	Diskussion der Gleichungslöser bzgl. der numerischen Eigenschaften	111
5.3.3	Zusammenfassung des Vergleiches	116
5.4	Anwendung der Rosenbrock Methode in FASTEST und Vergleich zu den expliziten Runge-Kutta Verfahren	116
5.4.1	Behandlung der Geschwindigkeit	118
5.4.2	Berechnung der Ableitungsmatrix	119
5.4.3	Verifikation der Verfahrensstruktur mittels generischer DGL	128
5.4.4	Anwendung auf eine eindimensionale Flamme	132
5.4.5	Zusammenfassung	140
6	Verwendung der Detaillierte Chemie in Anwendungsbeispielen	141
6.1	Zweidimensionale Vormischflamme in einer abgeschlossenen Konfiguration .	141
6.2	Bewertung des FGM-Modells anhand der Verlöschung einer Flamme	147

6.3	Interaktion eines Wirbels mit einer Flammenfront	150
6.4	Draht-stabilisierte Vormischflamme (V-Flamme)	154
7	Zusammenfassung und Ausblick	159
A	Zusammenfassung verwendeter Reaktionsmechanismen	162
	Literaturverzeichnis	175

Kapitel 1

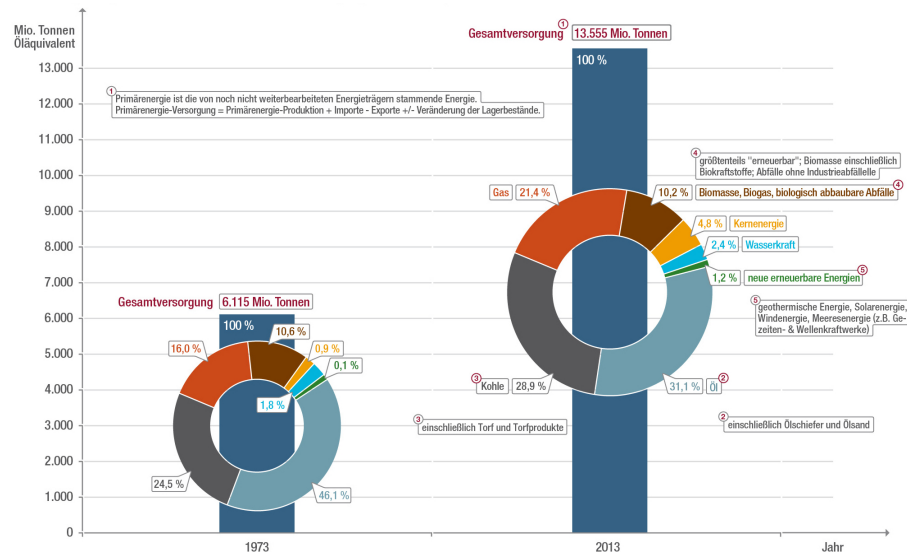
Einführung

1.1 Motivation und Hintergrund

Die Nutzung der Wärme durch die Verbrennung von Stoffen bildet eine der wichtigsten Errungenschaften der Menschheit und hat einen entscheidenden Teil zur Industrialisierung beigetragen. Heutzutage bilden die fossilen Brennstoffe den Hauptteil der Energieträger (vgl. Abb. 1.1) bei modernen Verbrennungssystemen. Es lässt sich daraus ableiten, dass die “erneuerbaren Energien” auch in naher Zukunft noch eine untergeordnete Rolle spielen werden. Die Verknüpfung der Verbrennungsprozesse mit dem gesellschaftlichen Nutzen sind sehr vielschichtig und spiegeln sich vor allem im Sektor der Mobilität, der elektrischen Energieerzeugung sowie der gewöhnlichen Heizung von Gebäuden wider, um einige Beispiele der Nutzung zu nennen. Um eine möglichst lang anhaltende Nutzungsdauer zu gewährleisten, ist die soziale Verantwortung der Nachhaltigkeit von Rohstoffen für kommende Generationen in Bezug auf die globalen Lebensumstände gegeben und wird zunehmend zur Grundregel von gesellschaftlichem Handeln. Somit liegt es in der Verantwortung der aktuellen Generation den Verbrauch zu minimieren und im Bereich der Verbrennung eine hohe Effizienz zu erzielen. Jegliche Verbrennungsprozesse sind auch begleitet von Schadstoffemissionen, wie z.B. Kohlenmonoxid, Stickoxide, Schwefeloxide, sowie der durch Kohlendioxid bedingte Klimawandel, denen es entgegen zu wirken gilt. Um die Verantwortung der Lösungssuche zur Minimierung der Emissionen wahrzunehmen, leitet sich hieraus ein breites Spektrum wissenschaftlicher Forschungsthemen ab. Ein Teilbereich dessen bildet die Entwicklung der Verbrennungsprozesse. Zum einen werden experimentelle Messungen durchgeführt, um die Grundlagen zu durchdringen, zum anderen bieten Simulationen eine wichtige und bedeutende Alternative. Letztere zeigen meistens eine ökonomischere Vorgehensweise als das experimentelle Äquivalent und erlauben einen uneingeschränkten Zugang der zu untersuchenden physikalischen Prozesse. Diese Eigenschaften werden auch im industriellen Bereich sichtbar und zeichnen bzw. bekräftigen das Potential der Simulationen. Daraus lässt sich die Notwendigkeit der Entwicklung dieses Bereiches ableiten.

Mit der wachsenden Verfügbarkeit von Kapazitäten an Hochleistungsrechenzentren (z.B. Lichtenberg-Hochleistungsrechner an der TU Darmstadt) können komplexe technische Verbrennungssysteme simuliert werden. Die Erkenntnisse aus solchen Berechnungen können dann im Anschluss bei der praktischen Umsetzung mitberücksichtigt werden. Dadurch lassen sich auch die Kosten in Bezug auf die experimentellen Arbeiten minimieren. Der Forschungsbereich, der sich aus dem Bereich der Simulationen ableitet, umfasst vor allem die Verknüpfung von naturwissenschaftlichen Erkenntnissen bzw. Grundlagen mit

Modellen sowie die mathematischen und numerischen Methodenentwicklung. Besonders die Validierung und Bewertung von Modellen bildet das Fundament für Gültigkeit der Vorhersage von Verbrennungsprozessen bei der Verwendung von Simulationen.



1.2 Stand der Forschung

Die Berechnung der chemischen Reaktionskinetik von komplexen Verbrennungsvorgängen wird anhand von Reaktionsmechanismen abgebildet [75]. Diese Mechanismen sind ein Zusammenschluss von mehreren Elementarreaktionen und der beteiligten Reaktanden. Je nach der Komplexität zur Abbildung einzelner Prozesse, kann die Gesamtzahl der Mechanismen sehr groß werden. Beispiele finden sich in [124, 100, 142, 143, 24]. Die Berechnung von chemischen Differentialgleichungssystemen bedingen aufgrund ihrer Steifigkeit eine hohe Anforderung bei der numerischen Lösung. Die Umsetzung im Bereich der Simulationen wird durch Programmpakete, wie z.B. CANTERA [51], CHEMKIN [76, 77], DETCHEM [37], CHEM1D [126], um Einige zu nennen, aufgegriffen. Allerdings kann mit dem letzten genannten Programm nur auf stationäre Lösungen zurückgegriffen werden. Sowohl mit CHEMKIN und DETCHEM lassen sich die Chemie der Gasphase berechnen und auch katalytische Prozesse abbilden. Mit Letzterem können Simulationen von ideal gemischten Reaktoren und ein- und zweidimensionale Kanalströmungen berechnet werden, wobei auch dreidimensionale katalytische Prozesse für Monolithen abgebildet werden können [38, 35, 36, 133]. CHEMKIN findet unter anderem auch Anwendung in der Kopplung mit Strömungslösern, wie bspw. mit dem DNS-Code S3D von Chen et al. [26].

Die Simulation der Interaktion von turbulenter Strömung und chemischer Kinetik kann bspw. mit den CFD-Codes YALES2 von Moureau et al. [93] und S3D von Chen et al. [26] durchgeführt werden. Beide Codes verwenden strukturierte Rechengitter des kartesischen Koordinatensystems und werden durch die Methode des Message-Passing Interface

(MPI) parallelisiert. Bei YALES2 werden die Navier-Stokes Gleichungen mit der “low-Mach number” Approximation gelöst und die Druckkorrektur mit einer Projektionsmethode vorgenommen [139]. Die numerischen Eigenschaften von YALES2 basieren auf einer Finiten-Volumen Methode (FVM) zweiter oder vierter Ordnung. Die zeitliche Integration der konvektiven Terme wird durch ein vierstufiges Runge-Kutta Verfahren vorgenommen, während die Diffusion und Quellen mit einer expliziten oder impliziten Behandlung aufgelöst werden [92]. Veynante berechnete einen hochaufgelösten Ausschnitt der Flammenstrukturen einer drall-geführten Vormischflamme [90] und stellte den Vergleich mit den Ergebnissen einer Grobstruktur Simulation (LES) dar [139]. Die numerischen Eigenschaften des S3D ermöglichen eine räumliche Diskretisierung achter Ordnung (Zentrale Differenzen Methode). Dabei wird ein Filter von zehnter Ordnung verwendet, um die Fluktuationen der Lösung zu dämpfen. Die zeitliche Diskretisierung bzw. Integration erfolgt über eine sechsstufige, explizite Runge-Kutta Methode vierter Ordnung [26]. Wie oben bereits erwähnt wird CHEMKIN mit S3D gekoppelt, um die chemischen Quellen, thermodynamischen Daten und Transportkoeffizienten zu berechnen. Mit diesem CFD-Code zeigte Grout und Sankaran die Interaktion der Turbulenz mit Wasserstoff-Flammen [53, 52, 116, 41]. Hawkes und Sankaran zeigten die Flammenstrukturen von vorgemischten (Bunsen-) Flammen mit Methan [59, 115, 25, 40], sowie mit Synthesegas (CO/H_2) [60]. Die Interaktion turbulenter Flammen mit (kalten) Wänden wird in [55, 54] diskutiert. Bei all diesen Simulationen wird jeweils auf einfache rechteckige Geometrien zurückgegriffen. Mit dem CFD-Programm FASTEST3D (im Folgenden als FASTEST bezeichnet) können komplexe geometrische Strukturen abgebildet und simuliert werden. Die in dieser Arbeit vorgestellte Kopplung von komplexer Reaktionskinetik mit FASTEST, bildet somit eine Alternative zu den hier vorgestellten DNS Codes.

Die Anforderungen an die numerischen Integrationsverfahren wird neben dem chemischen System auch durch die räumliche Diskretisierung bestimmt [57, 56]. Besonders in feinen Rechengittern, die z.B. durch Auflösungsanforderungen der Reaktionskinetik bedingt sind, verursachen auch die diffusiven Terme der Differentialgleichungen eine entscheidende Rolle [56]. Hierbei können bei Anwendung von expliziten Verfahren sich sehr hohe Rechenkosten je nach gegebener Problemstellung ergeben [56]. Es finden sich zahlreiche numerische Löser die auf voll-impliziten Mehrschrittverfahren (Backward-Differentiation Formula) beruhen, wie z.B. LSODE [107], DASSL [102], VODE [21]. Eine andere Gruppe bilden die sogenannte semi-implizite Runge-Kutta Verfahren [110], die in der Regel einen geringeren numerischen Aufwand im Vergleich zu den voll-impliziten Methoden haben [57]. Der Vorteil dieser Verfahren ergibt sich aus der expliziten Behandlung der Rechtshandseite der Differentialgleichungen [57]. Diese Methoden wurden von Voss wie auch von Verwer zur Berechnung von chemischen Prozessen genutzt [140, 138]. In Anlehnung an die Eigenschaften der chemischen Differentialgleichungssysteme verwendete Sandu diese Integrationsmethode zur Simulation von atmosphärischen Phänomenen [114]. Die Anwendung anhand von den inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen konstanter Dichte zeigte John wie auch Blom [69, 70, 10].

1.3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit umfasst die numerische Erweiterung des Strömungslösers FASTEST hinsichtlich der Reaktionskinetik, die im Rahmen der Verbrennungsberechnungen herangezogen werden soll. Es ist in der Literatur schon mehrfach auf die Steifigkeit von chemischen Differentialgleichungssystemen und die damit verbundenen Anforderungen an numerische Integrationsmethoden hingewiesen worden [3]. Da in FASTEST ein explizites Zeitdiskretisierungsverfahren (Runge-Kutta Methoden) angewandt wird, werden die Berechnungen der detaillierten Chemie entkoppelt behandelt. Eine weitere Abhilfe der numerischen Herausforderung soll mit einer semi-impliziten Variante der Runge-Kutta Methoden (Rosenbrock Methoden) aufgezeigt werden. Des Weiteren müssen Verbrennungsreaktionen anhand ihrer Flammendicke mit einer entsprechenden geometrischen Auflösung ausreichend abgebildet werden. Mit der in FASTEST verwendeten Finiten-Volumen Methode soll eine Flamme entlang ihrer Ausbreitung mit mehreren Kontrollvolumen beschrieben werden [103]. Daraus ergeben sich je nach geometrischer Ausdehnung des Rechengebiets eine große Anzahl an Zellen, wodurch die etablierte Parallelisierungsmethode auf Basis des Message-Passing-Interface (OpenMPI) im Programmcode entsprechend an die neuen Anforderungen angepasst werden soll. Die Zielsetzung lässt sich durch die folgenden Punkte zusammenfassen:

- Implementierung einer Strategie zur Behandlung der Reaktionskinetik in FASTEST,
- die numerische, effiziente Lösung des steifen Differentialgleichungssystems der chemischen Quellen,
- Analyse von Zeitdiskretisierungsverfahren im Hinblick auf die Stabilitätsgrenzen und die Ableitung möglicher Lösungen,
- Überarbeitung der Parallelisierungsmethode um eine Simulation derartiger Physik auf Hochleistungsrechnern zu ermöglichen.

Damit soll die effiziente Berechnung von Verbrennungsvorgängen mittels detaillierten Mechanismen in einem Strömungslöser für dreidimensionale und komplexe Geometrien ermöglicht werden.

1.4 Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit teilt sich in sieben Kapitel auf, wobei das Erste dieser Einführung und Motivation gilt. Im zweiten Kapitel werden die theoretischen und physikalischen Grundlagen aufgezeigt. Dabei wird ein besonderer Schwerpunkt auf die Ableitung der Transportgleichungen gelegt, um eine hinreichende Verbindung zu den Definitionen der Transportkoeffizienten zu schaffen. Die Reaktionskinetik wird im Anschluss daran behandelt, wobei zum Vergleich der detaillierten Chemie auch auf das verwendete Flamelet-Generated Manifold (FGM)-Modell verwiesen wird. Das dritte Kapitel bildet die Grundlage der numerischen Behandlung in FASTEST. Eine große Aufmerksamkeit wird den Integrationsmethoden gewidmet, da diese hinsichtlich der Reaktionskinetik eine große Rolle einnehmen. Ein essentieller Punkt diesbzgl. bildet der Abschnitt, in welchem ausführlich

auf die Stabilitätseigenschaften eingegangen wird. Diese werden anhand einer generischen, mathematischen Differentialgleichung sowie eines fiktiven chemischen Gleichungssystems diskutiert und bilden damit die Grundlage zur Umsetzung der Reaktionskinetik in FASTEST. Im anschließenden vierten Kapitel wird die Behandlung der detaillierten Chemie beschrieben. Sowohl die Kopplung der Reaktionskinetik mit dem Strömungslöser wie auch die praktische Umsetzung werden ausgeführt. Dabei wird auf die Subintegration der Reaktionskinetik sowie auf das sich ergebende Einsparungspotential hinsichtlich der zusätzlich entstehenden Rechenkosten eingegangen. Das fünfte Kapitel beinhaltet die Verifikation, welche das Fundament und den Kern dieser Arbeit bildet. Es werden mehrere Testfälle ausgeführt und diskutiert, um die Ergebnisse sowie Implementierungen in FASTEST entsprechend ihrer Belastbarkeit zu untermauern. Sowohl die Auflösungsproblematik wie auch eine Abschätzung der benötigten Rechenzeiten werden thematisiert und diskutiert. Dabei wird das bekannte Programm CHEMKIN II, welches zur Simulation chemischer Reaktionskinetik verwendet werden kann, zum Vergleich hinzugezogen. Allerdings werden die Referenzlösungen zur Verifikation meistens durch CHEM1D ([126, 97]) berechnet, wobei diese nur stationäre Lösungen umfassen. Die Ergebnisse der semi-impliziten Methoden stellen einen weiteren Punkt dieses Kapitels dar. Dabei wird die Umsetzung erstmals anhand von eindimensionalen Flammen gezeigt. Das sechste Kapitel zeigt die Anwendung der detaillierten Chemie in komplexeren Beispielen. Dabei wird entsprechend der Bezug zu dem Verbrennungsmodell FGM genommen. Es werden vorwiegend zweidimensionale Testfälle simuliert, wobei der Fokus auf der Funktionalität und Validierung des implementierten Verfahrens gelegt wird. Die Arbeit wird schließlich im letzten Kapitel zusammenfasst sowie ein Ausblick hinsichtlich der möglichen weiteren Entwicklung gegeben.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel betrachtet die wesentlichen theoretischen, physikalischen Grundlagen und Modellvorstellungen dieser Arbeit und gliedert sich in drei Abschnitte. Zu Beginn werden ausgehend von der Boltzmann Gleichung die Erhaltungsgleichungen der Masse, des Impulses und Energie hergeleitet. Die daraus resultierenden Transportkoeffizienten werden im Anschluss daran erläutert. Die Ausführungen beziehen sich hauptsächlich auf die Ableitungen aus der molekularen Theorie von Gasen und Flüssigkeiten von Hirschfelder [65]. Die für diese Arbeit relevanten reaktionskinetischen Beziehungen werden im Anschluss dargestellt, wobei auch auf das verwendete Verbrennungsmodell Flamelet-Generated-Manifold (FGM) von Kuenne verwiesen wird [81].

2.1 Kinetische Gastheorie

Die Transportgleichungen für die Masse, Impuls und Energie basieren auf der Boltzmann Gleichung. Hirschfelder [65] gibt hierfür eine ausführliche Ableitung auch hinsichtlich der resultierenden molekularen und thermischen Diffusionskoeffizienten, Viskositäten und Wärmeleitfähigkeit an. Im Folgenden sollen ausgehend von der Boltzmann Gleichung

$$\frac{\partial \psi_k^{(h)}}{\partial t} + \left(\mathbf{u}_k \cdot \frac{\partial \psi_k^{(h)}}{\partial \mathbf{x}} \right) + \frac{1}{m_k} \left(\mathbf{F}_k \cdot \frac{\partial \psi_k^{(h)}}{\partial \mathbf{u}_k} \right) = \sum_j \iiint \left(\psi_k^{(h)'} \psi_j^{(h)'} - \psi_k^{(h)} \psi_j^{(h)} \right) g_{kj} b \, db \, d\epsilon \, d\mathbf{u}_j \quad (2.1)$$

die verwendeten Transportgleichungen in Anlehnung an die Ausführung in [65] kurz aufgezeigt werden. Die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit von niedriger Ordnung eines Moleküls k ist durch $\psi_k^{(h)}(\mathbf{x}, \mathbf{u}_k, t)$ gegeben, wobei h die Anzahl der betrachteten Spezies einer Gruppe widerspiegelt. Das bedeutet, h gibt die Anzahl der Moleküle wieder, welche miteinander in Wechselwirkung treten können. Üblicherweise reicht es für Gase mit niedriger Dichte (“dilute gases”) aus, dass bei der Betrachtung von Gl. (2.1) mit $h = 1$ alle wichtigen makroskopischen Eigenschaften abgeleitet werden können [65]. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass für Fluide mit hoher Dichte oder Flüssigkeiten die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander eine elementare Grundlage ihrer Eigenschaften beschreiben, sodass $\Psi_k^{(h)}$ mit $h \geq 2$ betrachtet werden muss. Die Abhängigkeiten der Verteilungsfunktion werden durch die Ortskoordinaten $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)^T$, Geschwindigkeit $\mathbf{u}_k = (u_{1,k}, u_{2,k}, u_{3,k})^T$ und die Zeit t (wg. transienter Betrachtungsweise) definiert. Der Einfluss von äußeren Kräften auf das betrachtete Molekül k wird durch $\mathbf{F}_k = (F_1, F_2, F_3)^T$

beschrieben. Die Rechthandseite (RHS) von Gl. (2.1) beschreibt die Anzahl der Spezies k die sich durch Kollisionen mit den Molekülen des Typs j in der Zeiteinheit dt aus dem Intervall $(d\mathbf{x} d\mathbf{u}_j)$ entfernen bzw. hinzukommen. Diese werden in der Literatur häufig auch als Kollisionsintegrale bezeichnet [65, 75], wobei b der Wirkungsradius (von k), g_{kj} die Relativgeschwindigkeit zu j und ϵ ein Wirkparameter darstellen. Die allgemeine Formulierung für den Transport der Masse, des Impuls und der Energie lässt sich direkt aus Gl. (2.1) durch Multiplikation der entsprechenden Größen φ_k und der Integration über \mathbf{u}_k angeben.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \varphi_k \psi_k^{(1)} d\mathbf{u}_k - \int \psi_k^{(1)} \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} d\mathbf{u}_k + \nabla \cdot \left(\int \varphi_k \mathbf{u}_k \psi_k^{(1)} d\mathbf{u}_k \right) = \\ \int \mathbf{u}_k \cdot \psi_k^{(1)} \nabla \varphi_k d\mathbf{u}_k + \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} \cdot \left(\int \psi_k^{(1)} \frac{\partial \varphi_k}{\partial \mathbf{u}_k} d\mathbf{u}_k \right) + \sum_j \iiint \varphi_k \left(\psi_k^{(1)} \psi_j^{(1)} \dots \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Der Nabla-Operator ∇ beschreibt einen Vektor, welcher die partiellen Ableitungen nach \mathbf{x} beinhaltet und für den betrachteten Fall durch

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right)^T \quad (2.3)$$

definiert ist. Die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit lässt sich durch eine Lösung mit der Störung ϕ_k in erster Ordnung

$$\psi_k^{(1)}(\mathbf{x}, \mathbf{u}_k, t) \approx \psi_k^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{u}_k, t) \phi_k(\mathbf{x}, \mathbf{u}_k, t) \quad (2.4)$$

approximieren. Damit lassen sich mit Gl. (2.2) die Navier-Stokes Gleichungen ableiten, während man bei Betrachtung mit $\psi_k^{(0)}$ als Lösung die Euler'schen Bewegungsgleichungen erhalten würde [65]. Damit folgt bei der Betrachtung von Gl. (2.2) bezogen auf die Masse, des Impuls und der Energie die Störungsfunktion

$$\begin{aligned} \phi_k = -(\mathbf{A}_k \cdot \nabla(\ln T)) - (\mathbf{B}_k \cdot \nabla \mathbf{u}) \\ + \rho \sum_j \left(\mathbf{C}_k^j \cdot \left[\nabla X_j + (y_j - X_j) \nabla(\ln T) - \frac{\rho}{p} \left(y_j \mathbf{F}_j - \sum_l X_l \mathbf{F}_l \right) \right] \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die Funktionen \mathbf{A}_k , \mathbf{B}_k und \mathbf{C}_k^j beschreiben Funktionen, die von einer dimensionslosen Geschwindigkeit

$$\mathcal{U}_k = \sqrt{\frac{m_k}{2k_B T}} (\mathbf{u}_k - \mathbf{u}), \quad (2.6)$$

der Zusammensetzung und Temperatur abhängen [65].

Chapman und Cowling haben gezeigt, dass sich die Kollisionsintegrale als Linearkombination einer Serie von Integralen $\Omega^{(l,s)}$, vor allem wg. des Bezuges auf die Berechnung der Transportkoeffizienten, beschreiben lassen [22].

$$\Omega_{kj}^{(l,s)} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m_{kj}^r}} \iint \exp(\gamma_{kj}^2) \gamma_{kj}^{2s+3} (1 - \cos^l \chi) b db d\gamma_{kj} \quad (2.7)$$

Die reduzierte Masse m_{kj}^r ist mit den molaren Massen M_k der Spezies durch

$$m_{kj}^r = \frac{M_k M_j}{M_k + M_j} \quad (2.8)$$

definiert, während χ den Ablenkungswinkel zwischen den Spezies k und j beschreibt, die Temperatur durch T gegeben ist sowie γ_{kj} die reduzierte Form von g_{kj} darstellt. Die Boltzmann Konstante kann mit der allgemeinen Gaskonstante R und der Loschmidtsche bzw. Avogadroschen Konstante N_A in Verbindung gebracht werden [144].

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad (2.9)$$

Damit lassen sich, wie eingangs erwähnt, die einzelnen Erhaltungsgleichungen durch Variation von φ_k ableiten, was im Folgenden für die Masse, den Impuls und die Energie gemacht wird.

2.1.1 Erhaltungsgleichung der Spezies

Wird in Gl. (2.2) für die Größe φ_k die Masse der Spezies k eingesetzt, erhält man

$$\frac{\partial \rho y_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \underbrace{\int \mathbf{u}_k \psi_k^{(1)} d\mathbf{u}_k}_{\bar{\mathbf{u}}_k} = 0 \quad (2.10)$$

bzw. in Indexschreibweise

$$\frac{\partial \rho y_k}{\partial t} + \frac{\partial \rho \bar{u}_{i,k}}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.11)$$

welche im Folgenden weiter Anwendung finden wird. Die Dichte ist durch ρ definiert. Die Durchschnittsgeschwindigkeit einer einzelnen Spezies $\bar{\mathbf{u}}_k$ kann aus der Summe der Diffusionsgeschwindigkeit \mathbf{U}_k und der durchschnittlichen Geschwindigkeit des Fluids \mathbf{u} berechnet werden. Daraus folgt die Differentialgleichung zum Transport einer gewöhnlichen Spezies im Strömungsfeld [103]

$$\frac{\partial \rho y_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} [\rho (u_i + U_{i,k}) y_k] = \omega_k, \quad (2.12)$$

wobei die RHS mit dem Quellterm ω_k erweitert wurde und die Massenbrüche der Spezies durch y_k beschrieben werden.

Zur Beschreibung der Differentialgleichung Gl. (2.12) muss noch die Diffusionsgeschwindigkeit gegeben werden. Die vollständige Definition von \mathbf{U}_k ist durch

$$\begin{aligned} \nabla X_k = & \sum_{j=1}^{n_s} \left(\frac{X_k X_j}{D_{kj}} \right) (\mathbf{U}_j - \mathbf{U}_k) + \frac{(y_k - X_j)}{p} \nabla p \\ & + \frac{\rho}{p} \sum_{j=1}^{n_s} y_k y_j (\mathbf{F}_k - \mathbf{F}_j) + \sum_{j=1}^{n_s} \left[\left(\frac{X_k X_j}{\rho D_{kj}} \right) \left(\frac{D_j^T}{y_j} - \frac{D_k^T}{y_k} \right) \right] \frac{1}{T} \nabla T \end{aligned} \quad (2.13)$$

gegeben [58], wobei die theoretische Abhandlung diesbzgl. in [65] zu finden ist (n_s Anzahl der Spezies im System). Die Molenbrüche werden durch X_k dargestellt. Eine Beschreibung zur Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten D_{kj} wird im nächsten Abschnitt behandelt. Der Einfluss der molekularen Diffusion aufgrund des Temperaturgradienten (Soret-Effekt) kann im Vergleich zur gewöhnlichen Diffusion in Bezug auf die im Folgenden betrachteten Simulationen als vernachlässigbar angesehen werden [105, 58]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Gl. (2.13) mit dem Modell von Hirschfelder und Curtiss approximiert [65], was dem Fick'schen Gesetz ähnelt, welches ursprünglich aus dem Fourier Gesetz (Wärmeleitung) abgeleitet wurde [44]. Diese Vereinfachung wird in der Literatur als gute Näherung eines Mehrkomponenten-Systems in erster Ordnung angegeben [42, 50]. Damit ergibt sich mit den mittleren molaren Massen

$$\bar{M} = \sum_{j=1}^{n_s} X_j M_j \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\bar{M}} = \sum_{j=1}^{n_s} \frac{y_j}{M_j} \quad (2.14)$$

eine vereinfachte Definition

$$y_k U_{i,k} = - \frac{D_{k \text{ mix}}}{\bar{M}} \frac{\partial \bar{M} y_k}{\partial x_i}. \quad (2.15)$$

zur Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeit. Aus Gl. (2.13) folgt die Bedingung für die Diffusion

$$\sum_{k=1}^{n_s} U_{i,k} = 0. \quad (2.16)$$

Die Forderung ist für Gl. (2.15), aufgrund der gemittelten Diffusionskoeffizienten $D_{k \text{ mix}} \in \mathbb{R}^+$ der Mischung,

$$\sum_{k=1}^{n_s} D_{k \text{ mix}} \frac{\partial \bar{M} y_k}{\partial x_i} \neq 0 \quad (2.17)$$

nicht gewährleistet. Damit ist die Gleichung hinsichtlich der Masse nicht konservativ [103]. Die Schwierigkeit von Gl. (2.15) für Multi-Komponenten-Systeme wurde von Duncan anhand eines Experiments mit drei Spezies (H_2 , N_2 und CO_2), welche einen Unterschied ihrer diffusiven Eigenschaften haben, verdeutlicht [39]. Eine Abhilfe kann dadurch gegeben werden, wenn eine Spezies als inert betrachtet wird und entsprechend nur $(n_s - 1)$ Erhaltungsgleichungen gelöst werden [103]. Der Fehler in Gl. (2.17) wird durch Bilanzierung der entsprechenden Spezies gelöst. Dabei sollte beachtet werden, dass diese in hoher Konzentration zur Verfügung steht (wie z.B. N_2 in Luft).

Eine andere Möglichkeit der Approximation von Gl. (2.13) wurde von Smooke vorgeschlagen und ist als Lewis-Zahl-Ansatz bekannt [125]. Dabei wird angenommen, dass sich die molare Masse entlang der Flamme kaum ändert und damit der Konzentrationsgradient gleich dem Massengradienten gesetzt werden kann. Mit der Vereinfachung, dass die Lewis-Zahl Le_k

$$Le_k = Le = \frac{\lambda}{\rho D_{\text{mix}} c_p} = 1 \quad (2.18)$$

für alle Spezies als gleich angesehen wird, folgt für die Diffusionsgeschwindigkeit

$$y_k U_{i,k} = y_k U_i \approx -D_{\text{mix}} \frac{\partial y_k}{\partial x_i}. \quad (2.19)$$

Auch bei dieser vereinfachten Behandlung ist die Erhaltung der Masse nicht erfüllt und es wird wie bei Gl. (2.15) ebenfalls auf die Bilanzierung einer inerten Spezies zurückgegriffen. Smooke verwendet hier eine Korrekturgeschwindigkeit der Diffusion, die über Gl. (2.16) ermittelt werden kann [125].

2.1.2 Massenerhaltungsgleichung

Die Erhaltungsgleichung der Masse lässt sich durch die Summation von Gl. (2.12) über alle Spezies n_s

$$\sum_{k=1}^{n_s} \frac{\partial \rho y_k}{\partial t} + \sum_{k=1}^{n_s} \frac{\partial \rho u_i y_k}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^{n_s} \frac{\partial \rho y_k U_{i,k}}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^{n_s} \omega_k \quad (2.20)$$

direkt ableiten.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.21)$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass die Bedingungen

$$\sum_{k=1}^{n_s} y_k = 1, \quad \sum_{k=1}^{n_s} \omega_k = 0 \quad (2.22)$$

sowie Gl. (2.16) erfüllt sein müssen [81, 103].

2.1.3 Erhaltungsgleichung für den Impuls

In Analogie zur Erhaltungsgleichung Gl. (2.10) wird für φ_k der Impuls $m_k(\mathbf{u}_k - \mathbf{u})$ der Spezies k in Gl. (2.2) eingesetzt. Daraus folgt die Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} (\nabla \cdot \sigma) + \sum_{j=1}^{n_s} y_j \mathbf{F}_j, \quad (2.23)$$

wobei sich für σ mit der Approximation der Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit Gl. (2.4)

$$\sigma = pE - 2\mu S \quad (2.24)$$

ergibt, dabei ist p der hydrostatische Druck, E die Einheitsmatrix, μ die Viskosität und $S \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$ der Spannungstensor. Letzter wird durch

$$(s_{ij}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.25)$$

definiert [65]. Durch Multiplikation mit ρ und Verwendung der Massenerhaltungsgleichung Gl. (2.21) lässt sich Gl. (2.23) in

$$\frac{\partial \rho u_k}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i u_k}{\partial x_i} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \left(\left[\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right] - \frac{2}{3} \delta_{ki} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) + \rho \sum_{j=1}^{n_s} y_j F_{k,j} \quad (2.26)$$

umschreiben, welche als Impulserhaltungsgleichung bekannt ist [103]. Diese bildet zusammen mit der Massenerhaltungsgleichung die bekannten Strömungsgleichungen nach Navier und Stokes, die im Vergleich zu den Euler'schen Bewegungsgleichungen (aufgrund Gl. (2.4)) um den Druckgradienten und den viskosen Spannungstensor erweitert sind (vgl. Abschnitt 2.1).

2.1.4 Erhaltungsgleichung der Energie

Mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2}m_k(\mathbf{u}_k - \mathbf{u})^2$ (Quadrat von $\Delta\mathbf{u}$ entspricht dem Skalarprodukt der Geschwindigkeitsvektoren) folgt aus Gl. (2.2)

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla E) = -\nabla \mathbf{q} - \sigma \cdot \nabla \mathbf{u} + \sum_{j=1}^{n_s} y_k \mathbf{F}_j U_j, \quad (2.27)$$

wobei e der inneren Energie entspricht und $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)^T$ den Wärmefluss definiert. Für die vollständige Ableitung von \mathbf{q} sei auf Hirschfelder verwiesen [65]. Wird in Analogie zum Soret-Effekt das Äquivalent zur Energiegleichung, der Dufour Effekt, vernachlässigt, folgt mit der Approximation von $\psi_k^{(1)}$

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} + \rho \sum_{j=1}^{n_s} y_j h_j U_{j,i}, \quad (2.28)$$

wobei λ die Wärmeleitfähigkeit und h_j die Enthalpie der Spezies j sind [103]. Die innere Energie steht mit der Enthalpie in folgender Beziehung

$$e = h - \frac{p}{\rho} = \sum_{j=1}^{n_s} y_j h_{f,j} + \underbrace{\int_{T^\circ}^T \left(\sum_{j=1}^{n_s} y_j C_{p,j} \right) dT}_{c_p} - \frac{p}{\rho} \quad (2.29)$$

wobei die Bildungsenthalpie durch h_f° definiert wird und der Standardzustand durch $^\circ$ gekennzeichnet ist [144, 103]. Der Beitrag des Integrals über die Wärmekapazität der Mischung c_p entlang des Temperaturintervalls $[T^\circ, T]$ wird als sensible Enthalpie h_s bezeichnet. Unter der Berücksichtigung von Gl. (2.21) und Gl. (2.29) erhält man in Abhängigkeit von h_s folgende Erhaltungsgleichung für die Energie

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho h_s}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i h_s}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^{n_s} h_{f,j} \left(\frac{\partial \rho y_j}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i y_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial u_i p}{\partial x_i} + p \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = \\ + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \rho \left(\sum_{j=1}^{n_s} y_j h_{s,j} U_{j,i} - \sum_{j=1}^{n_s} y_j h_{f,j}^\circ U_{j,i} \right) - s_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \sum_{j=1}^{n_s} y_k \mathbf{F}_j U_j. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Die Veränderung von h_s aufgrund von molekularer Diffusion kann als vernachlässigbar klein angesehen werden [103]. Betrachtet man den inkompressiblen Fall der Navier-Stokes Gleichungen sowie geringe Machzahlen kann auch der Betrag in Bezug auf die Druckänderung und der viskosen Scherung mit dem Wert gleich Null approximiert werden [81]. Mit diesen Annahmen und Hinzuziehen der Erhaltungsgleichung der Spezies lässt sich diese Gleichung nochmals vereinfachen

$$\frac{\partial \rho h_s}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i h_s}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \underbrace{\sum_{j=1}^{n_s} h_{f,j}^\circ \omega_j}_{\omega_T} + \sum_{j=1}^{n_s} y_k \mathbf{F}_j U_j. \quad (2.31)$$

Damit kann im Vergleich zu Gl. (2.27) der zweite Term in \mathbf{q} umgangen werden. Die Änderung der sensiblen Enthalpie ω_T aufgrund von chemischen Reaktionen kann nun einfach über die Summe der Quellterme der Spezies abgebildet werden.

2.2 Transportkoeffizienten

2.2.1 Diffusionskoeffizienten

Die in Abschnitt 2.1.1 eingeführten Koeffizienten zur Beschreibung der molekularen Diffusion werden im Folgenden beschrieben. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es neben der physikalischen Interpretation aus der kinetischen Gastheorie auch zahlreiche semiempirische Beziehungen zur Berechnung der Koeffizienten gibt, die sich z.B. auf das Stefan-Maxwell-Hartkugel-Modell und dem Prinzip der Additivität von atomaren Volumen beziehen [2, 49]. Wie allerdings in Abschnitt 2.1 angezeigt, soll der Bezug der Koeffizienten auf den theoretischen Grundlagen liegen.

Die binären Diffusionskoeffizienten von Gl. (2.13) sind in Bezug auf die Störungsfunktion von Gl. (2.5) durch

$$D_{kj} = \frac{\rho}{3nm_j} \sqrt{\frac{2k_{BT}}{m_k}} \int \mathbf{C}_k^j \mathcal{U}_k^2 \psi_k^{(0)} d(\mathbf{u}_k - \mathbf{u}) \quad (2.32)$$

definiert. Mit den Laguerr'schen Polynomen kann \mathbf{C}_k^j erweitert werden. Die Definition dieser Polynome finden sich in [12]. Das Integral lässt sich dann mit den Orthogonalitätsrelationen ersetzen. Daraus lassen sich dann mit den Kollisionsintegralen von Gl. (2.7) die Koeffizienten berechnen. Die Ableitung findet sich in [65]. In der ersten Approximation ergeben sich für die Koeffizienten

$$D_{kj} = \frac{3k_B^{3/2}}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\sqrt{T^3/m_{kj}^r}}{pb_{kj}^2 \Omega_{kj}^{(1,1)}(T^*)} \right), \quad (2.33)$$

wobei für die Eigen-Diffusion eines Gases mit einer einzigen Spezies

$$D_{kk} = \frac{3k_B^{3/2}}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\sqrt{T^3/M_k}}{pb_k^2 \Omega_k^{(1,1)}(T^*)} \right), \quad (2.34)$$

folgt. Die Kollisionsintegrale können mit Hilfe des Lennard-Jones-(12,6)-Potentials \mathcal{P} berechnet werden.

$$\mathcal{P}_{kj}(d_{kj}) = 4\epsilon_{kj} \left[\left(\frac{b_{kj}}{d_{kj}} \right)^{12} - \left(\frac{b_{kj}}{d_{kj}} \right)^6 \right] \quad (2.35)$$

Die Korrelation zu Gl. (2.7) ist durch

$$\mathcal{P}^{(l)} = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^l \chi) b db \quad (2.36)$$

gegeben. Die Parameter b_{kj} beschreiben den Durchmesser der effektiven Fläche, in welcher es zu Stößen kommt, und d_{kj} den Abstand zwischen den Molekülen [75]. Die Stärke der Wechselwirkung beider Teilchen ist durch ϵ_{kj} gegeben. Die Beziehungen dieser Größen sind durch

$$b_{kj} = \frac{1}{2} (b_k + b_j) \quad \epsilon_{kj} = \sqrt{\epsilon_k \epsilon_j} \quad (2.37)$$

definiert. Das Potential wird für kleine Abstände durch den Term mit der zwölften Potenz dominiert, damit ergibt sich eine abstoßende Kraft beider Moleküle. Während für steigende d_{kj} der zweite Term dominiert und die Wechselwirkung der Teilchen anziehend ist. Die Ergebnisse der Kollisionsintegrale mit dem gegebenen Potential sind in Abhängigkeit einer reduzierten Temperatur $T^* = k_B T / \epsilon_{kj}$, welche allgemein gültige Ergebnisse für Gl. (2.7) und Gl. (2.35) liefert, in [65] gelistet.

Da nicht Gl. (2.13), sondern die Approximation Gl. (2.15) Verwendung findet, müssen noch die gemittelten Diffusionskoeffizienten bezogen auf die Mischung gegeben werden. Hierfür wurde auf eine semi-empirische Definition von Stefan zurückgegriffen [143, 130]

$$D_{k \text{ mix}} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{n_s} \frac{1 - y_k}{X_j D_{kj}}. \quad (2.38)$$

Die Koeffizienten des Lewis-Zahl-Ansatzes werden in Abschnitt 4.3 gezeigt, welche durch eine einfache empirische Beziehung in Abhängigkeit von T gegeben werden. Damit sind alle Parameter zur Berechnung der Diffusionsgeschwindigkeiten anhand Gl. (2.15) sowie Gl. (2.19) gegeben.

2.2.2 Viskosität

In Analogie zu Abschnitt 2.2.1 ergibt sich mittels der Störungsfunktion ϕ_k die folgende Definition zur Beschreibung der Viskosität.

$$\mu = \frac{1}{15} \sum_j \frac{m_j^2}{k_B T} \int \mathbf{B}_j(\mathbf{u}_j - \mathbf{u})^4 \psi_j^{(0)} d(\mathbf{u}_j - \mathbf{u}) \quad (2.39)$$

Betrachtet man ein Gas mit einer Spezies k kann die Gleichung in einer ersten Approximation mit Hilfe der Laguerr'schen Polynome für μ_k abgeleitet werden [65].

$$\mu_k = \frac{5\sqrt{k_B}}{16\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{M_k T}}{b_k^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)} \right) \quad (2.40)$$

Im Unterschied zu D_{kj} bezieht sich das Kollisionsintegral auf $(l, s) = (2, 2)$, was auf die Ableitung der Funktion \mathbf{B}_j zurückzuführen ist. Jedoch wird der Bezug von $\Omega^{(2,2)}$ ebenfalls auf das Lennard-Jones-Potential gegeben, welches durch Gl. (2.35) definiert ist. Aus den μ_k lässt sich die Viskosität einer Mischung ableiten.

$$\mu = \sum_{k=1}^{n_s} X_k \mu_k \left(\sum_{j=1}^{n_s} X_j \left[\frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_k}{M_j} \right)^{-1/2} \left(1 + \left(\frac{\mu_k}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_k} \right)^{1/4} \right)^2 \right] \right) \quad (2.41)$$

Diese semi-empirische Beziehung wurde von Wilke aufgestellt und wurde von Bird modifiziert [145, 9].

2.2.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich in Bezug auf ϕ_k durch

$$\lambda = -\sqrt{\frac{2k_B^3 T}{9}} \sum_j \frac{1}{\sqrt{m_j}} \int A_j \left(\frac{5}{2} - \mathcal{U}_j^2 \right) \mathcal{U}_j^2 d(\mathbf{u}_j - \mathbf{u}) \quad (2.42)$$

angeben. Damit lassen sich mit Hilfe der Laguerre'schen Polynome die Wärmeleitfähigkeiten von reinen Gasen in einer ersten Näherung ableiten.

$$\lambda_k = \frac{25C_{m,V}\sqrt{k_B}}{32\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{T/M_k}}{b_k^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)} \right), \quad (2.43)$$

wobei für die molare Wärmekapazität $C_{m,V}$ (isochor) nur die translatorischen Freiheitsgrade einer Spezies betrachtet wurden [75, 65]. Dabei bezieht sich die Gleichung auch auf das Kollisionsintegral wie in Gl. (2.40) beschrieben. Somit kann eine Relation zur Viskosität hergestellt werden.

$$\lambda_k = \frac{5}{2M_k} \mu_k \quad (2.44)$$

Da allerdings Gl. (2.43) nur für einatomige Gase gültig ist, werden nach Warnatz für mehratomige Moleküle neben der Translation auch die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden berücksichtigt [141, 75].

$$\lambda_k = \frac{\mu_k}{M_k} \left(\frac{3}{2} (f_{tr} - f_{vib}) R + C_{v,rot} (f_{rot} - f_{vib}) + C_{m,V} f_{vib} \right) \quad (2.45)$$

Dabei ist ausgenutzt worden, dass sich $C_{m,V}$ aus der Summe von $C_{v,tr}$, $C_{v,rot}$ und $C_{v,vib}$ zusammensetzt. Die Wärmekapazität bezogen auf die Rotationsfreiheitsgrade ergibt für lineare Moleküle R , während für nicht-lineare Moleküle $C_{v,rot} = 1.5R$ ist. Die weiteren Parameter sind durch

$$f_{vib} = \frac{\rho D_{kk}}{\mu_k} \quad (2.46a)$$

$$f_{rot} = f_{vib} \left(1 + \frac{2}{\pi} A^* \right) \quad (2.46b)$$

$$f_{tr} = \frac{5}{2} \left(1 - \frac{2C_{v,rot}}{\pi C_{v,tr}} A^* \right) \quad (2.46c)$$

$$A^* = \frac{5}{2} \left(\frac{1 - f_{vib}}{Z_{rot}(T) - \frac{2}{\pi} \left(\frac{5C_{v,rot}}{R} + f_{vib} \right)} \right) \quad (2.46d)$$

gegeben [75], dabei ist Z_{rot} die Relaxation der besetzten Rotationszustände durch die Kollisionen der Moleküle [98, 11].

$$Z_{rot}(T) = Z_{rot}(298 \text{ K}) \frac{F_Z(298 \text{ K})}{F_Z(T)} \quad (2.47a)$$

$$F_Z(T) = 1 + \left(\frac{\pi^3}{4T^*} \right)^{1/2} + \left(\frac{\pi^2}{4} + 2 \right) \frac{1}{T^*} + \left(\frac{\pi}{T^*} \right)^{3/2} \quad (2.47b)$$

Kee gibt an, dass Z_{rot} bei 298 K in der Regel ungefähr Eins ist. Allerdings können sich für Moleküle mit einem geringen Trägheitsmoment, wie z.B. H_2 ($Z_{\text{rot}}(298 \text{ K}) = 280$), erheblich größere Werte ergeben [75]. Mit Gl. (2.45) kann schließlich die Wärmeleitfähigkeit der Mischung gegeben werden. Hierfür wurde auf die Beziehung

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(\sum_{k=1}^{n_s} X_k \lambda_k + \left(\sum_{k=1}^{n_s} \frac{X_k}{\lambda_k} \right)^{-1} \right) \quad (2.48)$$

zurückgegriffen, die von Weinberg und Burgoyne vorgeschlagen wurde [15, 88].

2.3 Reaktionskinetik

In diesem Abschnitt sollen die kinetischen Beziehungen bzgl. komplexer Reaktionsmechanismen aufgezeigt werden. Dafür wird eine allgemeine (Elementar-)Reaktion, wie z.B. das Gleichgewicht von vier unterschiedlichen chemischen Spezies, herangezogen.



Die Reaktanden der linken Seite werden als Edukte und die der rechten Seite als Produkte bezeichnet. Die Bildung bzw. der Abbau einzelner chemischer Spezies kann durch Differentialgleichungen dargestellt werden. Somit ist z.B. die zeitliche Änderung der Spezies A durch das Produkt der Konzentration der Edukte

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -k_f \nu_A \left([A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} - \frac{1}{K_c} [C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D} \right) \quad (2.50)$$

gegeben, wobei mit dem idealen Gasgesetz $pV = nRT$

$$[A] = \frac{p}{RT} X_A \quad (2.51)$$

ist [144]. Die stöchiometrischen Faktoren ergeben sich aus der Reaktionsgleichung Gl. (2.49). Die Konstante k_f gibt die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktanden A und B an. Da das oben gezeigte Beispiel ein Gleichgewicht darstellt, ergibt sich auch die Möglichkeit, dass sich die Edukte aus den Spezies C und D zurückbilden können. Die Geschwindigkeit dieser Rückreaktion verhält sich invers proportional zur Gleichgewichtskonstante K_c . Damit lässt sich die Konstante k_r durch

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} \quad (2.52)$$

definieren [144].

Wird ein chemisches System mit mehreren Reaktionsgleichungen n_r und einer Mehrzahl von Reaktanden n_s betrachtet, lässt sich durch die Summation von Gl. (2.50) über alle n_r eine allgemeingültige Formulierung ableiten [75, 143].

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p X_k}{RT} \right)}_{\dot{r}_k} = \frac{\omega_k}{M_k} = \sum_{i=1}^{n_r} (\nu_k'' - \nu_k') q_i^c \quad (2.53)$$

Dabei wird ω_k als Quellterm der Spezies k bezeichnet und q_i^c beschreibt den Reaktionsfortschritt bzw. den Formelumsatz der Reaktion i . Die stöchiometrischen Faktoren werden sowohl für die Seite der Edukte ν' als auch für die Produkte ν'' definiert. Somit wäre im gezeigten Beispiel Gl. (2.49) $\nu'_A = \nu_A$ und $\nu''_A = 0$. Mit Gl. (2.53) und der Definition des Reaktionsfortschritts

$$q_i^c = \left(\frac{p}{RT} \right)^{\sum_j (\nu'_{ji} - \nu''_{ji})} \left(k_{fi} \prod_{j=1}^{n_s} X_j^{\nu'_{ji}} - k_{ri} \prod_{j=1}^{n_s} X_j^{\nu''_{ji}} \right) \quad (2.54)$$

lassen sich schließlich die Quellterme aller Reaktanden n_s berechnen. Betrachtet man Dissoziations- bzw. Rekombinationsprozesse einzelner Moleküle kann q_i^c mit Hilfe einer Third-Body-Spezies $[M]_i$ multiplikativ erweitert werden.

$$[M]_i = \left(\frac{p}{RT} \right) \sum_{j=1}^{n_s} \alpha_{ji} X_j \quad (2.55)$$

Damit lassen sich über die Parameter α_{ji} die Effizienz der Kollisionen beim Stoß der jeweiligen Moleküle explizit angeben [75].

2.3.1 Berechnung der Reaktionskonstanten

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen können über das Arrhenius-Gesetz ermittelt werden. Arrhenius fand heraus, dass k einer "exponentiellen Funktion proportional ist, die im Exponenten den Kehrwert der absoluten Temperatur enthält" [144].

$$k_{fi} = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.56)$$

Man bezeichnet E_a als Aktivierungsenergie und A als Prä-exponentiellen Faktor. Aus der Theorie des aktivierten Komplexes von Evans und Polanyi können diese Parameter theoretisch bestimmt werden. Daraus lässt sich ableiten, dass E_a der entsprechenden Aktivierungsenthalpie ($h^{\circ\neq}$) und A der Aktivierungsentropie ($s^{\circ\neq}$) des Komplexes entsprechen würde [144]. Allerdings bieten die Lösungen eher eine Abschätzung, sodass in der Regel aus experimentellen Daten auf die Parameter von Gl. (2.56) geschlossen wird. Eine Zusammenfassung von verschiedenen Reaktionstypen in der Gasphase wurde bspw. in [6, 7] gelistet, wobei Gl. (2.56) meistens durch

$$k_{fi} = A T^\beta \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.57)$$

in einer modifizierten Form angegeben wird [75]. Allerdings finden sich auch zahlreiche Reaktionsmechanismen zur Beschreibung von Verbrennungsreaktionen [125, 142, 124, 100] oder bei der katalytischen Umsetzung von z.B. CH_4 oder H_2 mit dem Katalysator Pt [33, 38, 34]. Meistens werden für Gleichgewichtsreaktionen nur die Parameter der Hinreaktion angegeben, sodass für die Berechnung von k_r auf die thermodynamischen Beziehungen von K_c zurückgegriffen werden muss. Betrachtet man einen isobaren Prozess, lässt sich die Gleichgewichtskonstante K_{pi} aus der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_i^R G$

$$K_{pi} = RT \exp \left(-\frac{\Delta_i^R G}{RT} \right) \quad (2.58)$$

berechnen, wobei (nach dem Satz von Heß)

$$\Delta_i^R G = \sum_{j=1}^{n_s} (\nu_j'' - \nu_j') H_{fj}^\circ - T \cdot \sum_{j=1}^{n_s} (\nu_j'' - \nu_j') S_{fj}^\circ \quad (2.59)$$

ist [144]. Dabei beziehen sich $\Delta_i^R G$, H_f° und S_f° auf die Teilchenzahl. Die Beziehung zwischen den konzentrationsabhängigen Gleichgewichtskonstanten und K_{pi} ist durch

$$K_{ci} = K_{pi} \left(\frac{p}{RT} \right)^{\sum_j \nu_{ji}'' - \nu_{ji}'} \quad (2.60)$$

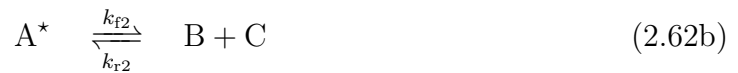
definiert [75].

2.3.2 Druckabhängige Reaktionskonstanten

Wie mit den Third-Body-Spezies schon angedeutet, gibt es Reaktionstypen, in welchen die Reaktionsordnungen (Anzahl der zu reagierenden Reaktanden) nicht auf ein Zeitgesetz nach Gl. (2.53) direkt zurückgeführt werden können. Dabei stellte man fest, dass die Reaktionsordnung eine Druckabhängigkeit besitzt. Man beobachtete z.B. bei unimolekularen Zerfallsreaktionen des Typs



dass sich bei hohen Drücken ein Zeitgesetz von erster Ordnung und bei niedrigen Drücken von zweiter Ordnung ergeben [144]. Lindemann postulierte, dass der eigentlichen Dissoziation eine Aktivierung der zu zerfallenden Spezies zuvorkommen muss. Damit kann folgendes Reaktionsgleichungssystem unter Betrachtung eines inerten Stoßpartners M



aufgestellt werden [75]. Mit dem Prinzip der Quasi-Stationarität des aktivierten Reaktanden, folgt für den Reaktionsmechanismus von Gl. (2.62)

$$\frac{\partial[A^*]}{\partial t} = k_{f1}[A][M] - k_{r1}[A^*][M] - k_{f2}[A^*] + k_{r2}[B][C] \approx 0. \quad (2.63)$$

Daraus können die zeitlichen Abhängigkeiten für die Produkte B und C gegeben werden.

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = \frac{\partial[C]}{\partial t} = k_{f2}[A^*] - k_{r2}[B][C] \cong \frac{k_{f2}k_{f1}[M]}{\underbrace{k_{r1}[M] + k_{f2}}_{k'_{fi}}} [A] - k_{r2}[B][C] \quad (2.64)$$

Betrachtet man die kombinierte Reaktionsgeschwindigkeit des eigentlichen Zerfalls k'_{fi} , lassen sich zwei Grenzfälle ableiten. Zum einen ist für sehr hohe Drücke, d.h. $k_{r1}[M] \gg k_{f2}$

$$k'_{fi} = \frac{k_{f1}k_{f2}}{k_{r1}} \equiv k_{fi}^\infty, \quad (2.65a)$$

zum anderen entspricht k'_{fi} für sehr niedrige Drücke, d.h. $k_{r1}[M] \ll k_{f2}$,

$$k'_{fi} = k_{fi} \equiv k_{fi}^0. \quad (2.65b)$$

Mit Gl. (2.65) kann nun die Reaktionskonstante für Gl. (2.61) angegeben werden [75].

$$k'_{fi} = k_{fi}^\infty \left(\frac{p_{ri}}{1 + p_{ri}} \right) F_i \quad (2.66)$$

Dabei wird p_r in der Literatur als reduzierter Druck

$$p_r = \frac{k_{fi}^0[M]}{k_{fi}^\infty} \quad (2.67)$$

und F_i als Blending-Funktion bezeichnet. Für den Reaktionstyp von Lindemann wird $F_i = 1$ gesetzt. Andere Funktionen, die den Übergang von hohen zu niedrigen Drücken angeben, wurden von Gilbert und Troe vorgeschlagen [48, 135].

$$\log_{10} F_i = \underbrace{\left(1 + \left[\frac{\log_{10} p_{ri} + \eta_1}{\eta_2 - \eta_3 (\log_{10} p_{ri} + \eta_1)} \right]^2 \right)^{-1}}_{\eta(p_{ri})} \log_{10} F_{\text{cent}} \quad (2.68)$$

Dabei sind die Konstanten η_i durch

$$\eta_1 = -0.4 - 0.67 \log_{10} F_{\text{cent}} \quad (2.69a)$$

$$\eta_2 = 0.75 - 1.27 \log_{10} F_{\text{cent}} \quad (2.69b)$$

$$\eta_3 = 0.14 \quad (2.69c)$$

und

$$F_{\text{cent}} = (1 - \alpha_{Fi}) \exp \left(-\frac{T}{T_i^{***}} \right) + \alpha_{Fi} \exp \left(-\frac{T}{T_i^*} \right) + \exp \left(-\frac{T_i^{**}}{T} \right) \quad (2.69d)$$

definiert. Die Parameter α_{Fi} , T_i^{***} , T_i^* und T_i^{**} , wobei Letzterer oft nicht Verwendung findet, werden an experimentelle Daten gefittet [75]. Zwar gibt es noch weitere Blending-Funktion, allerdings haben diese im Rahmen dieser Arbeit keinen Bezug und es sei daher auf die Literatur verwiesen [131, 75]. Schließlich sind zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mit druckabhängiger Ordnung alle mathematischen Beziehungen vorhanden, um den Zerfall von Gl. (2.62) abzubilden. Die Bestimmung von k_{r2} lässt sich mit Hilfe von Gl. (2.52) und der freien Reaktionsenthalpie von Gl. (2.61) ermitteln. Damit kann auch für diesen Reaktionstyp auf die allgemeine Formulierung der Reaktionskinetik Gl. (2.53) zurückgegriffen werden.

2.4 Flamelet-Generated-Manifold

Das Flamelet-Generated-Manifold (FGM) Modell wurde in FASTEST von Kuenne als Verbrennungsmodell weiterentwickelt und implementiert [81] und in dieser Arbeit zum Vergleich mit der detaillierten Chemie herangezogen. Dabei werden im Voraus eine Serie

von eindimensionalen, adiabaten und stationären Vormischflammen (Flamelets) berechnet. Die Ergebnisse werden im Anschluss anhand einer geeigneten Fortschrittsvariablen in einer Tabelle \mathcal{T} zusammengefasst und beinhalten die Informationen des chemischen Zustandes bzgl. des Reaktionsmechanismus. Im Fall der Tabellengenerierung von FASTEST werden die Vormischflammen mit Hilfe von CHEM1D erzeugt. Allerdings sind die Variationen der Flamelets durch das Verhältnis des Brennstoff-Luft-Gemisches und der Einlasstemperaturen beschränkt. Deshalb wurde von Kuenne bei der Berechnung der adiabaten Flammen mittels einer generischen Senke im Vorwärmbereich der Flamme Enthalpie entzogen, wodurch auch Flamelets mit niedrigeren h erzeugt werden konnten [78]. Alle weiteren Zustände, die mit CHEM1D aufgrund der Divergenz der Lösungen im physikalischen Grenzbereich nicht erzeugt werden können, müssen entsprechend der letzten verfügbaren Ergebnisse extrapoliert werden.

Die Anforderung der Fortschrittsvariable ξ bedingt eine stetig steigende Funktion im Zustandsraum Ω , der durch Φ , h und ξ definiert ist. Hierfür bietet sich der Massenbruch von CO_2 an [81].

$$\xi_{\text{CO}_2} \mapsto \Omega(\xi_{\text{CO}_2}, \Phi, h), \quad \{\xi_{\text{CO}_2} \in \mathbb{R} \mid \xi_{\text{CO}_2} \geq 0\} \quad (2.70)$$

Mit Φ , der Enthalpie h und ξ_{CO_2} können die entsprechenden Zustände eines Reaktionssystems eindeutig abgebildet werden. Die Komplexität eines Reaktionsmechanismus mit mehreren Reaktanden sowie Reaktionsgleichungen sind somit auf wenige Variablen reduziert worden. Es sei allerdings auch erwähnt, dass je nach Anzahl der Stützstellen N_i für die einzelnen Größen die Tabellen einen hohen Speicherbedarf besitzen können, da die Größe von $\mathcal{T} = (N_{Phi} \cdot N_h \cdot n_\xi)$ entspricht, wobei n_η der Anzahl der Fortschrittsvariablen entspricht.. Es sei für die weitere Diskussion hinsichtlich Erzeugung von \mathcal{T} , Inter-/Extrapolationsmethoden, Auflösungsproblematik, usw. wie auch auf die ausführliche theoretische Abhandlung auf [81] verwiesen.

Kapitel 3

Numerische Behandlung

Dieses Kapitel betrachtet die numerische Behandlung und Anwendung in Bezug auf die Transportgleichungen sowie den reaktionskinetischen Ansatz. Die ersten beiden Abschnitte zeigen die Einordnung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulation und geben die Theorie der räumlichen Diskretisierungsmethoden wieder. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die verwendeten Zeitdiskretisierungsverfahren vorgestellt. Die Herleitung der Runge-Kutta Methoden erfolgt anhand ihrer historischen Entwicklung und endet mit den semi-impliziten Rosenbrock Verfahren. Es wird eine ausführliche Beschreibung der Ordnungsbedingungen der Verfahren durchgeführt. Der numerische Differentialgleichungslöser (LSODE), der für die chemische Behandlung herangezogen wird, ist in Abschnitt 3.4 näher erläutert. Dabei werden im Anschluss an die theoretischen Grundlagen der Integrationsmethoden, die Stabilitätseigenschaften der gezeigten Verfahren untersucht. Diese werden durch generische und mathematische Beispiele exemplarisch analysiert. Das Kapitel endet mit dem Druckkorrekturverfahren von FASTEST und einer kurzen Analyse zur praktischen Umsetzung der Runge-Kutta Methoden.

3.1 Direkte numerische Simulation

Unter der direkten numerischen Simulation (DNS) versteht man die Lösung der Gl. (2.12), (2.25) und (2.31) ohne die Modellierung bzgl. der Strömungseigenschaften [103]. Somit stellen die Ergebnisse der DNS die Basis für die Interpretation, Beschreibung und Entwicklungsmöglichkeiten für die Modellentwicklung dar, da diesbzgl. keine Annahmen bei ihrer Berechnung gemacht wurden. Allerdings muss zwischen der reagierenden und nicht-reagierenden DNS unterschieden werden. Während für beide Fälle die fundamentale Limitierung auf der turbulenten Reynolds-Zahl beruht, ist für den reagierenden Fall auch die Auflösung der Flamme von entscheidender Bedeutung.

Die turbulente Reynoldszahl Re_t gibt den Turbulenzgrad einer Strömung an und wird, im Vergleich zur gewöhnlichen Reynoldszahl Re , durch die turbulente Viskosität μ_t berechnet [104].

$$Re = \frac{\rho \mathbf{u} \mathcal{L}_x}{\mu} \quad Re_t = \frac{\rho \mathbf{u} \mathcal{L}_x}{\mu_t} = \frac{\rho \mathbf{u}' \mathcal{L}_x}{\mu} \quad (3.1)$$

Dabei ist \mathcal{L}_x eine charakteristische Länge bzw. Bezugslänge des entsprechenden Rechengebietes und \mathbf{u}' die Fluktuation um die mittlere Geschwindigkeit $\bar{\mathbf{u}}$. Die Anforderung der Auflösung hinsichtlich einer turbulenten Strömung kann auf die kolmogorov'sche Längenskala bezogen werden. Diese gibt das Verhältnis der Dissipationsrate der turbulenten

kinetischen Energie ϵ_t zur kinematischen Viskosität $\nu_\mu = \mu/\rho$ wieder.

$$\eta_K = \left(\frac{\nu_\mu^3}{\epsilon_t} \right)^{1/4} \quad (3.2)$$

Daraus lässt sich die Beziehung

$$\frac{\mathcal{L}_x}{\eta_K} \cong Re_t^{3/4} \quad (3.3)$$

formulieren, welche das Verhältnis von großen und kleinen turbulenten Wirbeln angibt [103]. Somit lässt sich der kleinste Wirbel durch $\eta_K \cong \mathcal{L}_x / Re_t^{3/4}$ bestimmen. Dieser wird aufgelöst, wenn $\eta_K > \Delta_x$ ($\Delta_x :=$ Gitterweite) ist, wodurch sich die Bedingung

$$\frac{\mathcal{L}_x}{\eta_K} < \frac{\mathcal{L}_x}{\Delta_x} \quad \text{oder} \quad \frac{\mathcal{L}_x}{\Delta_x} > Re_t^{3/4} \quad (3.4)$$

in Bezug die Problemstellung definieren lässt. Allerdings müssen die großen Wirbel von \mathcal{L}_x erfasst werden. Die in dieser Arbeit betrachteten Simulationen beziehen sich ausschließlich auf die Berechnung von laminaren Vormischflammen, sodass $Re_t \approx 0$ und selbst die Reynolds-Zahl weit unterhalb einer kritischen Größe $Re_{krit} \ll 2300$ (z.B. für laminare Rohrströmungen) liegt. Daraus folgt das Gl. (3.4) in diesen Fällen immer erfüllt wird.

Für reagierende Strömungen muss auch sichergestellt sein, dass die Flammen hinreichend aufgelöst werden. Die Problemstellung ist stark abhängig von dem chemischen System, welches verwendet wird. Poinso gibt an, dass die innere Struktur einer Flamme mit mindestens 20 elementaren Zellen abgebildet werden sollte [103]. Dies kann direkt mit der Flammenausbreitung bzw. Flammendicke δ_L^0 in Verbindung gebracht werden, sodass

$$\frac{\mathcal{L}_x}{\delta_L^0} < \frac{N}{20} \quad (3.5)$$

ist, wobei N die Gesamtzahl der Zellen angibt. Wird für eine Flamme eine Dicke mit $\delta_L^0 = 0.5$ mm angegeben, folgt für die Anzahl der Zellen in eine Raumrichtung $4 \cdot 10^4 \mathcal{L}_x < N$. Das bedeutet, dass für eine vollständige Beschreibung der Flamme jeder Millimeter mit mindestens 40 Zellen aufgelöst werden muss, was einer Zellenweite von $25 \mu\text{m}$ entspricht (s. hierzu später Abschnitt 5.2).

3.2 Räumliche Diskretisierung des geometrischen Definitionsbereich

Der Strömungslöser FASTEST basiert auf der Nutzung von block-strukturierten Gittern zur Abbildung einer geometrischen Problemstellung. Die Blöcke selbst bestehen aus mehreren kleinen Kontrollvolumen bzw. Zellen, die jeweils ein Hexagon bilden (Finite-Volumen). Dabei besitzt jeder Block an den Rändern zusätzliche Ghost-Zellen, um die Verknüpfungsstruktur mit möglichen Nachbarblöcken zu erreichen. Der Informationsgehalt dieser zusätzlichen Grenzsicht wird durch die ersten (echten) Zellen des entsprechenden Blockes mitbestimmt. Diese Schnittstelle der Blöcke bildet auch die Grundlage

für die Parallelisierung mit MPI und erlaubt somit den Datenaustausch zwischen den einzelnen Prozessen. Des Weiteren werden die Randbedingungen (wie z.B. Einlass, Auslass, Symmetrie oder Wände) durch diese zusätzlichen Ghost-Zellen abgebildet. Aufgrund der strukturierten Verknüpfungsstruktur der Kontrollvolumen können lokale Gitterverfeinerungen ausschließlich durch die Anwendung von sogenannten O-Grids realisiert werden [81]. Dies kann als Nachteil von block-strukturierten Strömungslösern gesehen werden. Allerdings resultieren aus der Diskretisierung der Transportgleichungen Gleichungssysteme mit eindeutig definierten Matrizen, wodurch die entsprechenden Lösungsmethoden sehr spezifisch angepasst werden können (wie z.B. beim Druckkorrekturverfahren oder bei den semi-impliziten Runge-Kutta Methoden). Alle Gitter die in dieser Arbeit generiert wurden, sind mit dem kommerziellen Programm ANSYS ICEM CFD erstellt worden.

3.2.1 Finite-Volumen Methode in Anwendung auf die Transportgleichungen

Die Anwendung der Finiten-Volumen Methode in Bezug auf die Transportgleichungen (2.12), (2.25) und (2.31) werden durch eine allgemeine Formulierung

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi_k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i \varphi_k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_\varphi \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right) + \omega_k \quad (3.6)$$

exemplarisch dargestellt, wobei Γ_φ der diffusive Koeffizient und ω_k der Quellterm von φ darstellen. Die Integration der Gleichung anhand des Volumens V liefert

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi_k) dV + \int_V \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i \varphi_k) dV = \int_V \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_\varphi \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right) dV + \int_V \omega_k dV. \quad (3.7)$$

Der konvektive und diffusive Term kann jeweils durch Anwendung des Gauss'schen Integralsatz ([12, 43])

$$\int_V (\nabla \cdot \varphi_k) dV = \oint_S \varphi_k \cdot \mathbf{n} dS \quad (3.8)$$

ersetzt werden, woraus

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi_k) dV + \oint_S (\rho u_i \varphi_k) n_i dS = \oint_S \left(\Gamma_\varphi \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right) n_i dS + \int_V \omega_k dV. \quad (3.9)$$

folgt. Der Vektor \mathbf{n} wird als Normalenvektor bezeichnet und beinhaltet die Normalen, die orthogonal zur Fläche S sind. Dabei kann S eines Kontrollvolumens dV in sechs Flächen S_c ($c = e, w, n, s, t, b$) aufgeteilt werden, wobei die Gleichung mathematisch (immer noch) exakt ist.

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi_k) dV \sum_c \oint_{S_c} (\rho u_i \varphi_k) n_i dS_c = \sum_c \oint_{S_c} \left(\Gamma_\varphi \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right) n_i dS_c + \int_V \omega_k dV. \quad (3.10)$$

Um aus Gl. (3.10) ein algebraisches System zu erzeugen, müssen die Integrale durch diskrete Punkte approximiert werden. In FASTEST wird auf die Mittelpunkregel zurück-

gegriffen, welche von zweiter Ordnung ist [43].

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi_k) dV \approx \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varphi_k) \Big|_P \delta V \quad (3.11a)$$

$$\sum_c \oint_{S_c} (\rho u_i \varphi_k) n_i dS_c \approx \sum_c (\rho u_i \varphi_k n_i) \Big|_c \delta S_c \quad (3.11b)$$

$$\sum_c \oint_{S_c} \left(\Gamma_\varphi \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right) n_i dS_c \approx \sum_c \left(\Gamma_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} n_i \right) \Big|_c \delta S_c \quad (3.11c)$$

$$\int_V \omega_k dV \approx \omega_k \Big|_P \delta V \quad (3.11d)$$

Die Approximationen der Volumenintegrale, d.h. Gl. (3.11a) und Gl. (3.11d), können direkt ausgewertet werden, da die Werte der Zellmittelpunkte P bekannt sind. Jedoch müssen die Oberflächenintegrale von Gl. (3.11b) sowie Gl. (3.11c) auf die Zellflächen S_c interpoliert werden.

3.2.2 Interpolation der Terme auf die Zellflächen

Die Approximation der Variablen und Gradienten auf die Zellflächen soll exemplarisch anhand der Fläche S_e gezeigt werden. Die Interpolation der Terme stützt sich auf die lokalen zellbasierten Koordinaten η_1 , η_2 und η_3 . Da die Transportgleichung Gl. (3.6) in kartesischen Koordinaten \mathbf{x} angegeben ist, muss vorher eine Koordinatentransformation durchgeführt werden. Der Nabla-Operator Gl. (2.3) sowie das Skalarprodukt (wg. diffusivem Term) können durch

$$\nabla = J_\eta^{-1} \nabla_\eta \quad \nabla \cdot \nabla = \nabla_\eta \cdot \left((J_\eta^{-1})^T J_\eta^{-1} \right) \nabla_\eta \quad (3.12)$$

geschrieben werden, wobei J_η die Transformationsmatrix

$$J_\eta = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_1} & \frac{\partial x_2}{\partial \eta_1} & \frac{\partial x_3}{\partial \eta_1} \\ \frac{\partial x_1}{\partial \eta_2} & \frac{\partial x_2}{\partial \eta_2} & \frac{\partial x_3}{\partial \eta_2} \\ \frac{\partial x_1}{\partial \eta_3} & \frac{\partial x_2}{\partial \eta_3} & \frac{\partial x_3}{\partial \eta_3} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

und ∇_η der Nabla-Operator im η -basierten Koordinatensystem ist. Die Inverse einer Matrix kann durch

$$J_\eta^{-1} = \frac{1}{\det(J_\eta)} \Psi_\eta \quad (3.14)$$

berechnet werden, wobei Ψ_η der Adjunkte von J_η entspricht, die die Transponierte der Kofaktormatrix darstellt, und

$$\begin{aligned} \det(J_\eta) = \delta V = & \frac{\partial x_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_3} + \frac{\partial x_2}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_3} + \frac{\partial x_3}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_3} \\ & - \left(\frac{\partial x_3}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_3} + \frac{\partial x_2}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_3} + \frac{\partial x_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_3} \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

ergibt sowie mit

$$\Psi_\eta = \begin{pmatrix} \left[\frac{\partial x_2}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_3} - \frac{\partial x_3}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_3} \right] & \left[\frac{\partial x_3}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_3} - \frac{\partial x_2}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_3} \right] & \left[\frac{\partial x_2}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_2} - \frac{\partial x_3}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_2} \right] \\ \left[\frac{\partial x_3}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_3} - \frac{\partial x_1}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_3} \right] & \left[\frac{\partial x_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_3} - \frac{\partial x_3}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_3} \right] & \left[\frac{\partial x_3}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_2} - \frac{\partial x_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_3}{\partial \eta_2} \right] \\ \left[\frac{\partial x_1}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_3} - \frac{\partial x_2}{\partial \eta_2} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_3} \right] & \left[\frac{\partial x_2}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_3} - \frac{\partial x_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_3} \right] & \left[\frac{\partial x_1}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_2}{\partial \eta_2} - \frac{\partial x_2}{\partial \eta_1} \frac{\partial x_1}{\partial \eta_2} \right] \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

gegeben ist. Mit Gl. (3.12), (3.15) und (3.16) lässt sich schließlich Gl. (3.6) in das zellbasierte Koordinatensystem übertragen. Zur ausführlichen Ableitung, wie z.B. für Gl. (2.26), sei auf die Arbeit von Peric verwiesen [99].

3.2.2.1 Interpolation von zweiter Ordnung

Um eine Approximation der zweiten Ordnung von $\varphi_{k,e}$ zu erhalten, kann auf die lineare Interpolation (CDS-Methode) der Zellmittelpunkte P und E zurückgegriffen werden [43]. Jedoch schlagen Lehnhäuser und Schäfer eine multidimensionale Taylor-Reihenentwicklung um den Zellflächenmittelpunkt e vor [85]. Dabei werden die Informationen der Nachbarzellen N, S, T und B mitberücksichtigt. Man erhält unter Vernachlässigung der Abbruchterme

$$\varphi_{k,e} = \gamma_E \varphi_{k,E} + (1 - \gamma_E) \varphi_{k,P} + \gamma_{NS} (\varphi_{k,N} - \varphi_{k,S}) + \gamma_{TB} (\varphi_{k,T} - \varphi_{k,B}), \quad (3.17)$$

wobei die Interpolationsterme λ_c durch

$$\lambda_E = \frac{x_{i,P} - x_{i,e}}{\Delta_{x,e}} \zeta_e^{1i} \quad (3.18a)$$

$$\lambda_{NS} = \frac{x_{i,P} - x_{i,e}}{\Delta_{x,e}} \zeta_e^{2i} \quad (3.18b)$$

$$\lambda_{TB} = \frac{x_{i,P} - x_{i,e}}{\Delta_{x,e}} \zeta_e^{3i} \quad (3.18c)$$

gegeben sind und

$$\zeta_e^{1i} = \epsilon_{ijl} [(x_{j,N} - x_{j,S}) (x_{l,T} - x_{l,B})] \quad (3.18d)$$

$$\zeta_e^{2i} = \epsilon_{ijl} [(x_{j,T} - x_{j,B}) (x_{l,E} - x_{l,P})] \quad (3.18e)$$

$$\zeta_e^{3i} = \epsilon_{ijl} [(x_{j,E} - x_{j,P}) (x_{l,N} - x_{l,S})] \quad (3.18f)$$

$$\Delta_{x,e} = (x_{i,E} - x_{i,P}) \zeta_e^{1i} \quad (3.18g)$$

sind [84].

3.2.2.2 TVD Interpolation

Die skalaren Größen werden in FASTEST mit der Methode von Zhou et al. interpoliert [148], die als Total Variation Diminishing (TVD) Schema bekannt ist. Dabei wird die Zellfläche e über die Abwind D und Aufwind U Zellmittelpunkte durch

$$\varphi_{k,e} = \varphi_{k,U} + \frac{|x_{i,e} - x_{i,U}|}{x_{i,D} - x_{i,U}} B(r) (\varphi_{k,U} - \varphi_{k,UU}) \quad (3.19)$$

approximiert, wobei

$$B(r) = \begin{cases} \frac{r(3r+1)}{(r+1)^2} : & r > 0 \\ 0 : & r \leq 0 \end{cases} \quad (3.20)$$

die Fluss-Limitierungsfunktion (CHARM-Limiter) definiert und

$$r = \frac{x_{i,U} - x_{i,UU}}{x_{i,D} - x_{i,U}} \frac{\varphi_{k,D} - \varphi_{k,U}}{\varphi_{k,U} - \varphi_{k,UU}} \quad (3.21)$$

das Gradientenverhältnis von φ_k ist. Die Aufgabe von $B(r)$ ist die Stabilisierung der Lösung. Wenn der Gradient von φ_k auf dem Gitter gut aufgelöst wird, ist $r \approx 1$ und man erhält die lineare Interpolation (CDS) von zweiter Ordnung. Ist allerdings die Variation sehr scharf bzgl. des Gitters (d.h. $r \rightarrow 0$ oder $r \rightarrow \infty$), so konvergiert die Methode zu einem Aufwind Schema von erster Ordnung [81].

3.2.2.3 Diskretisierung der Gradienten

Die Gradienten von Gl. (3.11c) werden ebenfalls durch eine Approximation zweiter Ordnung interpoliert. Wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, basiert die Ableitung auf den transformierten Koordinaten η . Lehnhäuser [84] gibt folgende Vorschrift an:

$$\left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right)_e = \frac{\zeta_e^{ji}}{\Delta_{x,e} \varphi_{k,c}^j}. \quad (3.22)$$

Dabei ergeben sich für die Interpolationsterme:

$$\varphi_{k,c}^1 = (\varphi_{k,E} - \varphi_{k,P}) \quad (3.23a)$$

$$\varphi_{k,c}^2 = (\varphi_{k,N} - \varphi_{k,S} + \varphi_{k,NE} - \varphi_{k,SE}) \quad (3.23b)$$

$$\varphi_{k,c}^3 = (\varphi_{k,T} - \varphi_{k,B} + \varphi_{k,TE} - \varphi_{k,BE}) \quad (3.23c)$$

$$\zeta_e^{1i} = \epsilon_{ijl} [(x_{j,N} - x_{j,S} + x_{j,NE} - x_{j,SE}) (x_{l,T} - x_{l,B} + x_{l,TE} - x_{l,BE})] \quad (3.23d)$$

$$\zeta_e^{2i} = \epsilon_{ijl} [(x_{j,T} - x_{j,B} + x_{j,TE} - x_{j,BE}) (x_{l,E} - x_{l,P})] \quad (3.23e)$$

$$\zeta_e^{3i} = \epsilon_{ijl} [(x_{j,E} - x_{j,P}) (x_{l,N} - x_{l,S} + x_{l,NE} - x_{l,SE})] \quad (3.23f)$$

$$\Delta_{x,e} = (x_{i,E} - x_{i,P}) \zeta_e^{1i}. \quad (3.23g)$$

3.3 Theoretische Grundlagen der Runge-Kutta-Verfahren

Ende des 19. Jahrhunderts schrieb Runge in einer Veröffentlichung, dass die “numerische Lösung einer gegebenen Differentialgleichung, deren analytische Lösung man nicht kennt,[...] die Aufmerksamkeit der Mathematiker (zu dieser Zeit) wenig in Anspruch genommen (hat)” [111]. Die Motivation sich dieser Tatsache anzunehmen, könnte evtl. durch die enge Zusammenarbeit mit Physikern, wie z.B. L. Prandtl, M. Planck, usw., entstanden sein, die sein Interesse auf die Anwendung der theoretischen Mathematik für physikalische und technische Probleme vermutlich mit gestalteten [20].

Mit dem zu dieser Zeit bekannten Euler'schen Verfahren besaß man schon die Möglichkeit, ein Anfangswertproblem der Form

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = f(t, \varphi), \quad \varphi(t_0) = \varphi_0 \quad (3.24)$$

numerisch zu lösen. Allerdings besitzt das Verfahren ein globales Fehlerverhalten von $C_{\text{err}} \Delta_t$, wobei C_{err} die Fehlerkonstante ist und vom entsprechenden Problem abhängt. Die Schrittweite ist durch Δ_t definiert. Das bedeutet, wenn eine Genauigkeit von sechs Dezimalstellen gefordert wird, muss die Schrittweite $\Delta_t = t_{i+1} - t_i$ in $\mathcal{O}(10^{-6})$ liegen. Wenn bis $t = 1$ integriert werden soll, sind ungefähr eine Million Integrationsschritte nötig, um ein Differentialgleichungsproblem, wie durch Gl. (3.24) gegeben, numerisch zu berechnen.

Wäre die Rechthandseite f von Gl. (3.24) von φ unabhängig, wäre die Lösung durch

$$\varphi(\mathbf{t}) = \varphi(t_0) + \int_{t_{i-1}}^{\mathbf{t}} f(t) dt \quad (3.25)$$

eindeutig beschrieben, wobei $\mathbf{t} = t_0, t_1, \dots, t_n$ der Diskretisierung des Integrationsintervall von $n + 1$ Stützstellen entspricht [56]. Um Gl. (3.25) numerisch zu lösen, schlägt Runge hierfür zwei "bessere" Näherungsformeln als das Euler-Verfahren vor [111]:

1. Die Tangenten-Trapezformel bzw. Mittelpunkregel

$$\varphi_M(\mathbf{t}) = \sum_{t_i \in \mathbf{t}} \varphi(t_{i-1}) + \underbrace{f\left(\frac{t_i + t_{i-1}}{2}\right)}_{\Delta \varphi_M} \Delta_t, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.26)$$

2. und die Sehnen-Trapezformel

$$\varphi_S(\mathbf{t}) = \sum_{t_i \in \mathbf{t}} \varphi(t_{i-1}) + \underbrace{\left(\frac{f(\varphi(t_i)) + f(\varphi(t_{i-1}))}{2}\right)}_{\Delta \varphi_S} \Delta_t, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.27)$$

Die Abweichungen vom analytischen Wert sind nun von zweiter Ordnung, d.h. das Fehlerverhalten ändert sich zu $C_{\text{err}} \Delta_t^2$. Das Diskretisierungsintervall würde sich, zur oben genannten Forderung, um den Faktor 1000 verringern. Nimmt man an, dass der Rechenaufwand für einen Integrationsschritt über Δ_t mit der Euler-Methode vergleichbar ist, werden die Gesamtkosten der Integration ungefähr um den gleichen Faktor gesenkt. Runge überträgt die beiden iterativen Integrationsmethoden auf Gl. (3.24), mit der Absicht eine Formulierung zur Lösung von Differentialgleichungen wie die Simpson'sche Regel zu geben, die aus dem Tangenten-Trapez und dem "dritten Teil" der Differenz zum Sehnen-Trapez berechnet wird.

$$\varphi(\mathbf{t}) \approx \varphi_M(\mathbf{t}) + \frac{1}{3}(\varphi_S(\mathbf{t}) - \varphi_M(\mathbf{t})) \quad (3.28)$$

Das Simpson'sche Integrationsverfahren für Probleme, wie in Gl. (3.25) beschrieben, ist von dritter Ordnung [111]. Im Folgenden wird die numerische Beschreibung von Gl. (3.24)

aus Gründen der besseren Verständlichkeit nur noch für den folgenden Integrationsschritt i betrachtet.

Die Taylor-Reihenentwicklung der von Runge vorgeschlagenen Methode um Δ_t muss bis einschließlich des dritten Gliedes mit

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{exakt}}(t_i) = \varphi_{i-1} + \underbrace{f}_{\varphi^{(1)}} \Delta_t + \frac{1}{2} \underbrace{(f_t + f_\varphi f)}_{\varphi^{(2)}} \Delta_t^2 + \\ \frac{1}{6} (f_{t^2} + 2f_{t\varphi}f + f_{\varphi^2}f^2 + f_\varphi(f_t + f_\varphi f)) \Delta_t^3 + \dots, \end{aligned} \quad (3.29)$$

der exakten Lösung von Gl. (3.24) übereinstimmen. Die Ableitungen $\varphi^{(p)}$ sind aus Gl. (3.24) zu entnehmen, wobei der Grad der Ableitung durch p gegeben ist. Dies entspricht der Ordnung der Methode, die die Ungleichung

$$|\varphi(t_{i-1} + \Delta_t) - \varphi_i| \leq \frac{1}{(p+1)!} \varphi^{(p+1)} \Delta_t^{p+1}. \quad (3.30)$$

erfüllt [56]. Es wurden die Abkürzungen

$$f_{\chi^\vartheta} := \frac{\partial^\vartheta f(t_{i-1}, \varphi_{i-1})}{\partial \chi^\vartheta} \text{ und } \varphi_{i-1} := \varphi(t_{i-1})$$

aus Gründen der Übersichtlichkeit eingeführt, die im Folgenden weiter Verwendung finden werden.

Für die Mittelpunktregel von Gl. (3.26) resultiert für die Änderung von φ_{i-1} der Funktionswert

$$\Delta\varphi_M = f\left(x_{i-1} + \frac{1}{2}\Delta_t, \varphi_{i-1} + \frac{1}{2}f(x_{i-1}, \varphi_{i-1})\Delta_t\right), \quad (3.31)$$

was einer Integration der Euler Methode mit halber Schrittweite entspricht. Für die Sehnen-Trapezformel ergibt sich analog aus Gl. (3.27)

$$\Delta\varphi_S = \frac{f(t_{i-1}, \varphi_{i-1}) + f(t_{i-1} + \Delta_t, \varphi_{i-1} + f(t_{i-1}, \varphi_{i-1})\Delta_t)}{2} \Delta_t. \quad (3.32)$$

Die Reihenentwicklung beider Verfahren liefert

$$\varphi_M(t_i) = \varphi_{i-1} + f\Delta_t + \frac{1}{2}(f_t + f_\varphi f)\Delta_t^2 + \frac{1}{8}(f_{t^2} + 2f_{t\varphi}f + f_{\varphi^2}f^2)\Delta_t^3 + \dots \quad (3.33)$$

und

$$\varphi_S(t_i) = \varphi_{i-1} + f\Delta_t + \frac{1}{2}(f_t + f_\varphi f)\Delta_t^2 + \frac{1}{4}(f_{t^2} + 2f_{t\varphi}f + f_{\varphi^2}f^2)\Delta_t^3 + \dots \quad (3.34)$$

Mit Bezug auf die Regel von Gl. (3.28) folgt dann für die numerische Lösung

$$\varphi(t_i) = \varphi_{i-1} + f\Delta_t + \frac{1}{2}(f_t + f_\varphi f)\Delta_t^2 + \frac{1}{6}(f_{t^2} + 2f_{t\varphi}f + f_{\varphi^2}f^2)\Delta_t^3 + \dots, \quad (3.35)$$

die im Vergleich zu Gl. (3.29) zwar bis zur zweiten Ordnung übereinstimmt, allerdings in den Gliedern der dritten Ordnung um $f_\varphi(f_t + f_\varphi f)$ abweicht. Diese Differenz würde

in Gl. (3.29) verschwinden, wenn $f(t, \varphi)$ von φ unabhängig wäre. Daher setzt Runge den Funktionswert in Gl. (3.32) der Beziehung

$$\Delta\varphi_S = \frac{\Delta\varphi_{S1} + \Delta\varphi_{S2}}{2} \quad (3.36)$$

gleich. Die Änderungen von $\Delta\varphi_{S1}$ und $\Delta\varphi_{S2}$ sind die Näherungswerte der beiden Terme im Zähler von Gl. (3.32). Wobei $\Delta\varphi_{S1}$ exakt dem ersten Term entspricht. Zur Berechnung von $\Delta\varphi_{S2}$ führt Runge einen weiteren Funktionswert $\Delta\varphi'_{S2}$ ein. Dieser entspricht einem zusätzlichen Schritt der expliziten Euler-Methode.

$$\Delta\varphi'_{S2} = f(t_{i-1} + \Delta_t, \varphi_{i-1} + \Delta\varphi_{S1}) \Delta_t \quad (3.37)$$

$$\Delta\varphi_{S2} = f(t_{i-1} + \Delta_t, \varphi_{i-1} + \Delta\varphi'_{S2}) \Delta_t \quad (3.38)$$

Die Differenz der Reihenentwicklung von Gl. (3.36) mit Gl. (3.33) ergibt

$$\frac{1}{8} \left[(f_t + 2f_{t\varphi}f + f_{\varphi^2}f^2) + 4(f_{\varphi}f + f_{\varphi^2}f^2) \right] \Delta_t^3 + \dots \quad (3.39)$$

Wird diese in die Simpson'sche Regel von Gl. (3.28) eingesetzt, stimmt diese bis zum dritten Glied von Gl. (3.29) überein. Die von Runge vorgeschlagene Methode ist nun von dritter Ordnung.

Heun kritisierte Runge für seine "eigentümliche induktive" Verfahrensweise zur numerischen Integration von Differentialgleichungen und übertrug den "umfassenderen Gauss'schen Gedanken auf das Gebiet der Differentialgleichungen" [62]. Daher schlägt Heun vor, die Gauss'sche Quadratur

$$\Delta\varphi = \Delta_t \sum_{j=1}^s b_j f(x_{i-1} + c_j \Delta_t), \quad (3.40)$$

auf Probleme, wie in Gl. (3.24) beschrieben, zu übertragen. Somit erhält man für die Änderung von φ in Abhängigkeit von den Funktionswerten $\Delta\varphi_1, \Delta\varphi_2, \dots, \Delta\varphi_s$ folgende Reihe

$$\Delta\varphi = \Delta_t \sum_{j=1}^s b_j \Delta\varphi_j, \quad (3.41)$$

wobei s die Anzahl der Schritte des Verfahrens bestimmt. Die Funktionswerte sind durch

$$\Delta\varphi_1 = f(t_{i-1}, \varphi_{i-1}) \Delta_t \quad (3.42a)$$

$$\Delta\varphi_2 = f(t_{i-1} + c_2, \varphi_{i-1} + c_2 \Delta\varphi_1) \Delta_t \quad (3.42b)$$

\vdots

$$\Delta\varphi_s = f(t_{i-1} + c_s, \varphi_{i-1} + c_s \Delta\varphi_{s-1}) \Delta_t \quad (3.42c)$$

gegeben. Die Koeffizienten $b_1, b_2, \dots, b_s = \mathbf{b}^T \in \mathbb{R}^s$ und $c_1, c_2, \dots, c_s = \mathbf{c}^T \in \mathbb{R}^s$ sind so zu bestimmen, dass der Abbruchfehler von Gl. (3.41) mit Gl. (3.42) der Integration des Differentialgleichungssystems Gl. (3.24) für die Schrittweite Δ_t der entsprechenden Ordnung

p entspricht (vgl. Gl. (3.29)). Die Methode von Runge ergibt angewandt auf die Abhandlung von Heun ein Verfahren mit insgesamt vier Schritten und folgenden Koeffizienten:

$$c_2 = \frac{1}{2}, c_3 = c_4 = 1, \quad b_1 = \frac{1}{6}, b_2 = \frac{2}{3}, b_3 = 0, b_4 = \frac{1}{6} \quad (3.43)$$

Das bekannteste Verfahren von Heun ist von dritter Ordnung und besteht aus drei Stufen. Die Koeffizienten ergeben sich zu

$$c_2 = \frac{1}{3}, c_3 = \frac{2}{3}, \quad b_1 = \frac{1}{4}, b_2 = 0, b_3 = \frac{3}{4}, \quad (3.44)$$

wobei c_1 für explizite Verfahren immer Null sein wird [62, 20].

Kutta erkannte, dass mit der von Heun vorgeschlagenen Herleitung, Methoden nur bis maximal vierter Ordnung möglich sein werden [82]. Er erweiterte die Berechnung der $\Delta\varphi_j$, indem er zur Ermittlung des nächsten Funktionswertes, auf die Vorherigen durch

$$\Delta\varphi_j = f \left(t_{i-1} + c_j \Delta t, \varphi_{i-1} + \sum_{k=1}^{j-1} a_{jk} \Delta\varphi_k \right) \Delta t \quad (3.45)$$

zurückgreift, wobei

$$c_j = \sum_{k=1}^{j-1} a_{jk} \quad (3.46)$$

sein muss. Die zusätzlichen Koeffizienten $a_{21}, a_{31}, a_{32}, \dots, a_{s,s-1}$ können in einer unteren Dreiecksmatrix A zusammengefasst werden. Der Rechenaufwand steigt bzgl. der zusätzlichen Summation von Gl. (3.45) nur sehr gering. Dagegen ist die Auswahl der Zahlenkoeffizienten \mathbf{b} , \mathbf{c} und A wesentlich größer, die den Vorteil der numerischen Näherungen von Gl. (3.24) einer bestimmten Ordnung mit weniger Funktionswerten ermöglicht [82].

Die von Kutta vorgeschlagenen Verfahren werden heute allgemein als Runge-Kutta-Methoden bezeichnet. Butcher führte die sogenannten Butcher-Tableau's ein, die die Koeffizienten in einer Tabelle übersichtlich zusammenfassen [17, 18]. Explizite Runge-Kutta-Methoden können durch folgendes Tableau beschrieben werden.

$$\begin{array}{c|ccc} 0 & & & \\ c_2 & a_{21} & & \\ c_3 & a_{31} & a_{32} & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ c_s & a_{s1} & a_{s2} & \cdots & a_{s,s-1} \\ \hline & b_1 & b_2 & \cdots & b_{s-1} & b_s \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c|c} \mathbf{c} & A \\ \hline & \mathbf{b}^T \end{array} \quad (3.47)$$

Die Indizes der Gl. (3.45) sowie Gl. (3.41) können auf die Spalten und Reihen übertragen werden. Dabei entsprechen die Spalten dem Index j , während die Reihen durch den Index k beschrieben werden. Die Nulleinträge der Koeffizienten A für $k \geq j$ werden im Tableau für explizite Verfahren nicht dargestellt.

3.3.1 Ordnungsbedingungen von expliziten Runge-Kutta-Methoden

Eine Integrationsmethode ist von der Ordnung p , wenn die Bedingung Gl. (3.30) erfüllt, bzw. die Differenz zwischen dem exakten Wert und seiner numerischen Approximation dem nächst höheren Ordnungsterm der Taylor-Reihenentwicklung entspricht.

$$\varphi(t_{i-1} + \Delta_t) - \varphi_{\text{exakt}}(t_i) = \mathcal{O}(\Delta_t^{p+1}) \quad (3.48)$$

Daher müssen die Ableitungen von Gl. (3.41) und Gl. (3.45) bei $\Delta_t = 0$ berechnet werden. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen werden die Argumente der Funktionswerte $\Delta\varphi_j$ durch g_j ersetzt, damit gilt $\Delta\varphi_j = f(g_j)$.

$$\begin{aligned} g_j &= \varphi_{i-1} + \Delta_t \sum_{k=1}^{j-1} a_{jk} f(g_k) \\ \varphi_i &= \varphi_{i-1} + \Delta_t \sum_{j=1}^s b_j f(g_j) \end{aligned} \quad (3.49)$$

Die Ableitung des Produktes $\Delta_t f(g_j)$ kann mit der Regel nach Leibniz durchgeführt werden [12].

$$(\Delta_t \cdot f(\Delta_t))^{(p)} \Big|_{\Delta_t=0} = \sum_{r=0}^p \binom{r}{p} \Delta_t^{(p)} (f(\Delta_t))^{(p-r)} \Big|_{\Delta_t=0} \quad (3.50a)$$

Da um den Wert $\Delta_t = 0$ entwickelt wird und der Binomialkoeffizient für $r > p$ gleich Null ist, reduziert sich die Produktregel zu

$$(\Delta_t \cdot f(\Delta_t))^{(p)} \Big|_{\Delta_t=0} = p \cdot (f(\Delta_t))^{(p-1)} \Big|_{\Delta_t=0}. \quad (3.50b)$$

Die Differentialgleichung Gl. (3.24) wird in die autonome Form transformiert, d.h. t wird zur abhängigen Variable wie folgt hinzugefügt [56, 19].

$$\begin{pmatrix} t \\ \varphi \end{pmatrix}' = \begin{pmatrix} 1 \\ f(t, \varphi) \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

Daraus erhält man die Beziehung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = f(\varphi(t)) \quad (3.52)$$

die für die weitere Behandlung der Bedingungen für die Ordnung herangezogen wird.

In FASTEST werden explizite Runge-Kutta Methoden bis maximal $p = 3$ verwendet, d.h. es werden für die Taylor-Reihenentwicklung der Approximation von Gl. (3.24) die Ableitungen bis zum dritten Grad benötigt. Durch wechselseitiges Einsetzen von Gl. (3.53) und Gl. (3.54) erhält man für die Argumente g_j

$$(g_j)^{(0)} = \varphi_i \quad (3.53a)$$

$$(g_j)^{(1)} = \sum_k^{j-1} a_{jk} f(g_k) \quad (3.53b)$$

$$(g_j)^{(2)} = 2 \sum_k^{j-1} a_{jk} (f(g_k))^{(1)} = 2 \sum_{k,l}^{j-1} a_{jk} a_{jl} f_{\varphi} f \quad (3.53c)$$

$$(3.53d)$$

sowie für die Funktionswerte $(f(g_j))^{(p)}$ bzw. $(\Delta\varphi_j)^{(p)}$

$$(\Delta\varphi_j)^{(1)} = f_\varphi \underbrace{\sum_k^{j-1} a_{jk} f(g_j)}_{(g_j)^{(1)}} \quad (3.54b)$$

$$(\Delta\varphi_j)^{(2)} = f_{\varphi^2} \left((g_j)^{(1)} \right)^2 + f_\varphi (g_j)^{(2)}. \quad (3.54c)$$

Die Ableitungen von φ_i , die durch Gl. (3.49) beschrieben werden, können aus den differenzierten Funktionswerte von Gl. (3.54) berechnet werden. Dies wird erreicht, wenn die Summe über b mit dem entsprechenden Grad der Ableitung p multipliziert wird.

$$\varphi_i^{(1)} = \sum_j^s b_j f \quad (3.55b)$$

$$\varphi_i^{(2)} = 2 \sum_j^s \sum_k^{j-1} b_j a_{jk} f_\varphi f \quad (3.55c)$$

$$\varphi_i^{(3)} = 3 \sum_j^s \sum_{k,l}^{j-1} b_j a_{jk} a_{jl} f_{\varphi^2} f^2 + 6 \sum_j^s \sum_{k,l}^{j-1} b_j a_{jk} a_{kl} f_\varphi^2 f \quad (3.55d)$$

Die Taylor-Reihenentwicklung der analytischen Lösung ist in Gl. (3.29) schon gegeben, allerdings fallen die Terme f_{i^p} aus Gründen der Autonomie weg. Eine Methode ist von p -ter Ordnung, wenn Gl. (3.48) erfüllt ist. Daraus folgt, dass aus der Differenz zwischen Gl. (3.55) und Gl. (3.29) die Koeffizienten \mathbf{b} , \mathbf{c} (mit Gl. (3.46)) und A durch die Bedingungen

$$\begin{aligned} \sum_j^s b_j &= 1, & \sum_j^s \sum_k^{j-1} b_j a_{jk} &= \frac{1}{2}, \\ \sum_j^s \sum_{k,l}^{j-1} b_j a_{jk} a_{jl} &= \frac{1}{3}, & \sum_j^s \sum_{k,l}^{j-1} b_j a_{jk} a_{kl} &= \frac{1}{6}, \end{aligned} \quad (3.56)$$

eines Runge-Kutta Verfahrens bis zur dritten Ordnung berechnet werden können.

Das Gleichungssystem ist je nach Ordnung p und Anzahl der Schritte s in der Regel überbestimmt, sodass einige Koeffizienten frei wählbar sind.

Das Verfahren von Heun besitzt die Randbedingung, dass nur die Koeffizienten $a_{j,j-1} = c_j \neq 0$ für $j = 2, 3$ sind. Daraus folgt aus Gl. (3.56) mit Gl. (3.46) das zu lösende Gleichungssystem für $s = 3$

$$\begin{aligned} b_1 + b_2 + b_3 &= 1 & b_2 c_2 + b_3 c_3 &= \frac{1}{2} \\ b_2 c_2^2 + b_3 c_3^2 &= \frac{1}{3} & b_3 c_2 c_3 &= \frac{1}{6} \end{aligned} \quad (3.57)$$

Es ist zu erkennen, dass das Gleichungssystem unendlich viele Lösungen hat, d.h. für die Eindeutigkeit gibt es genau einen Freiheitsgrad. Wird der Parameter auf $b_2 = 0$ gesetzt, ergeben sich die restlichen Koeffizienten, wie in Gl. (3.44) gezeigt [62]. Die Methode von Runge ist zwar von gleicher Ordnung wie das Verfahren von Heun, hat aber einen weiteren

Euler Schritt. Das bedeutet, dass sich die Bedingungen von Gl. (3.57) jeweils additiv um b_4 , b_4c_4 , $b_4c_4^2$ bzw. $b_4c_3c_4$ erweitern. Damit ergeben sich drei Freiheitsgrade. Der von Runge modifizierte Funktionswert in Gl. (3.36) liefert die Bedingungen $b_3 = 0$ sowie $c_3 = c_4 = 1$, womit Gl. (3.57) eindeutig bestimmt ist [111, 62]. Die Koeffizienten des Verfahrens sind in Gl. (3.43) angegeben.

Der Nachteil dieser beiden Verfahren ist, dass die Funktionswerte wegen Gl. (3.41) vorhanden sein bzw. gespeichert werden müssen. Auf die Zwischenspeicherung von $\Delta\varphi_j$ kann verzichtet werden, wenn $b_1, \dots, b_{s-1} = 0$, $b_s = 1$ und nur $a_{j,j-1} \neq 0$, $j = 2, 3, \dots, s$ sind, d.h. es müssen nur die Anfangsbedingung φ_{i-1} und die sich akkumulierenden Ergebnisse $\Delta\varphi_j$ als Speichergrößen verwendet werden. Diese Verfahren werden als “low-storage” Methoden bezeichnet, die erstmals von van der Houwen vorgestellt wurden [67]. Damit ergibt sich das Butcher-Tableau für beliebig viele Schritte zu

$$\begin{array}{c|cccccc}
 0 & & & & & & \\
 c_2 & c_2 & & & & & \\
 c_3 & 0 & c_3 & & & & \\
 c_3 & 0 & 0 & c_4 & & & \\
 \vdots & \vdots & & \ddots & \ddots & & \\
 \frac{1}{2} & 0 & \dots & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \\
 \hline
 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 1
 \end{array} \quad (3.58)$$

Das Verfahren ist genau von zweiter Ordnung, da nur die ersten beiden Bedingungen von Gl. (3.57) erfüllt werden können. Ein weiterer Vorteil der zunehmenden Anzahl an Schritten ist die erhöhte Stabilität. Eine detaillierte Beschreibung der Stabilität von Runge-Kutta Methoden findet sich in Abschnitt 3.5.

Ein speichereffizientes Verfahren, welches bzgl. der Ordnung den Methoden von Runge und Heun entsprechen würde, ist im Folgenden gegeben [67, 146].

$$\begin{array}{c|cccccc}
 0 & & & & & & \\
 c_2 & c_2 & & & & & \\
 c_3 & \frac{1}{4} & c_3 & & & & \\
 c_4 & \frac{1}{4} & 0 & c_4 & & & \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & & & \\
 \frac{8}{15} & \frac{1}{4} & 0 & \dots & 0 & \frac{17}{60} & \\
 \frac{2}{3} & \frac{1}{4} & 0 & \dots & 0 & 0 & \frac{5}{12} \\
 \hline
 & \frac{1}{4} & 0 & \dots & 0 & 0 & \frac{3}{4}
 \end{array} \quad (3.59)$$

Für dieses Verfahren muss $\Delta\varphi_1$, welches $f(x_{i-1}, \varphi_{i-1})$ entspricht, zur Berechnung der Funktionswerte von $j \geq 3$ gesondert gespeichert werden, und kann nicht, wie in Gl. (3.58), durch die Folgenden überschrieben werden. Das Verfahren ist allerdings nur realisierbar, wenn $s \geq 4$ ist.

3.3.2 Diagonal-Implizite Runge-Kutta Methoden: Rosenbrock

Legt man ein explizites Runge-Kutta Verfahren zugrunde und erweitert die charakteristische Koeffizienten-Matrix A durch Einträge in der Diagonalen, lässt sich eine semi-explizite bzw. semi-implizite Methode ableiten. Mit der Annahme, dass alle $a_{j,j} = \gamma$ für

$j = 1, \dots, s$ sind, kann das Butcher-Tableau in Abhängigkeit der Stufen wie folgt ergänzt werden:

$$\begin{array}{c|ccc}
 \gamma & \gamma & & \\
 c_2 & a_{21} & \gamma & \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\
 c_s & a_{s1} & a_{s2} & \cdots \quad \gamma \\
 \hline
 & b_1 & b_2 & \cdots \quad b_s
 \end{array} \quad (3.60)$$

Ausgehend von den Beziehungen für explizite Runge-Kutta Verfahren (Gl. (3.41) und Gl. (3.45)) lässt sich durch das oben beschriebene Tableau folgende Beziehungen zur Approximation einer Differentialgleichung ableiten:

$$\Delta\varphi_j = f \left(\varphi_{i-1} + \sum_{k=1}^{j-1} a_{jk} \Delta\varphi_k + \gamma \Delta\varphi_j \right) \Delta_t \quad (3.61a)$$

$$\varphi_i = \varphi_{i-1} + \Delta_t \sum_{j=1}^s b_j \Delta\varphi_j \quad (3.61b)$$

Die Rechthandseite von Gl. (3.61a) hängt nun selbst vom zu berechneten Funktionswert ab und ist somit implizit.

“When the functions φ are non-linear, implicit equations [...] can in general be solved only by iteration. This is a severe drawback, as it adds to the problem of stability [...]” [110, 57]

Durch Linearisierung der Rechthandseite f von Gl. (3.61a) bis zum zweiten Glied ergibt sich dementsprechend

$$f \left(\varphi_{i-1} + \sum_{k=1}^{j-1} a_{jk} \Delta\varphi_k + \gamma \Delta\varphi_j \right) = \Delta_t f \left(\underbrace{\varphi_{i-1} + \sum_{k=1}^{j-1} a_{jk} \Delta\varphi_k}_{g_j} \right) + \Delta_t f'(g_j) \gamma \Delta\varphi_j, \quad (3.62)$$

wobei f' der Jacobi-Matrix J des Differentialgleichungssystem entspricht. Dieser Schritt kann als Durchführung einer Newton Iteration interpretiert werden [57]. Dadurch können nicht-lineare Differentialgleichungssysteme ohne weitere iterative Verfahren direkt gelöst werden, da die Rechthandseite f in Gl. (3.62) nicht mehr vom aktuellen Funktionswert abhängt. Die Rechenkosten können im Vergleich zu voll impliziten Verfahren, die die Rechthandseite iterativ lösen, massiv reduziert werden. Die Ableitungen $f'(g_j)$ können durch die Näherung $f'(\varphi_{i-1})$ vereinfacht bzw. modifiziert werden. Das bedeutet, dass die Jacobi-Matrix nur noch einmal pro Integrationsschritt und nicht für jeden Runge-Kutta Schritt berechnet werden muss. Dies verschafft den Vorteil, die mehrmalige Invertierung einer Matrix bzw. LU-Faktorisierung zu vermeiden, um das lineare Gleichungssystem Gl. (3.62) zu lösen. Für Letztere beträgt die Anzahl der Operationen von Gleitkommazahlen bzw. floating-point operations (Flops) $N_{\text{FLOP,LU}}$ einer reguläre Matrix $A \in \mathbb{R}^{N \times N}$ maximal $\frac{2}{3}N^3$ Flops, d.h. besitzt A Nulleinträge reduziert sich der Aufwand [106]. Deshalb ist die Approximation der Jacobi-Matrix sinnvoll, da diese mit $\mathcal{O}(N^3)$ den größten Beitrag der Rechenkosten verursacht [114]. Um Gl. (3.62) zu lösen sind insgesamt eine

LU Faktorisierung und s Vorwärts- sowie Rückwärtssubstitutionen nötig. Die Flops der Substitutionen lassen sich jeweils durch die Gauss'sche Summenformel berechnen, womit sich für

$$N_{\text{FLOP},S} = 2 \sum_{i=1}^N i = n + n^2 \approx n^2 \quad (3.63)$$

ergibt [134].

LU-Faktorisierung	$\mathcal{O}(2/3 N^3)$
Vorwärts-/Rückwärtssubstitution	$2 \cdot \mathcal{O}(N^2)$
Insgesamt	$\mathcal{O}(2/3 N^3 + 2N^2)$ $\approx \mathcal{O}(2/3 N^3)$

Zur Lösung eines lineares Gleichungssystem mittels der Matrix-Dreieckszerlegung werden insgesamt ca. $\mathcal{O}(2/3 N^3)$ Flops benötigt.

Der Term $f' \gamma \Delta \varphi_j$ bzw. $J \gamma \Delta \varphi_j$ wird als Linearkombination von γ_{jk} ausgedrückt [96, 73].

$$\left(\frac{E}{\gamma \Delta_t} - J \right) \Delta \varphi_j = \Delta_t f \left(\varphi_{i-1} + \sum_{k=1}^{j-1} a_{jk} \Delta \varphi_k \right) + \Delta_t J \sum_{k=1}^{j-1} \gamma_{jk} \Delta \varphi_k, \quad (3.64)$$

wobei $\gamma_{11} = \gamma_{22}, \dots = \gamma_{s,s}$ weiterhin γ entspricht und E die Einheitsmatrix ist. Dadurch erhält man weitere Freiheiten zur Bestimmung der entsprechenden Koeffizienten, welche die Bedingungen der gewünschten Ordnung erfüllen müssen. Diese Verfahren werden als Rosenbrock-Wanner Methoden (ROW) oder modifizierte Rosenbrock Methoden bezeichnet.

Um die Matrix-Vektor Multiplikation auf der rechten Seite von Gl. (3.64) zu umgehen, werden die Funktionswerte durch $\Delta \psi_j$ substituiert. Die Bedingung für $\Delta \psi_j$ ist durch

$$\Delta \varphi_j = \frac{1}{\gamma_{jk}} \Delta \psi_j - \sum_{k=1}^{j-1} c_{jk} \Delta \psi_k \quad (3.65)$$

definiert. Die modifizierte Koeffizienten-Matrix $C = (c_{jk})$ ist die Differenz zwischen der Diagonalen $\text{diag}(\gamma^{-1}, \dots, \gamma^{-1})$ und der Inversen von $\Gamma = (\gamma_{jk})$. Setzt man Gl. (3.65) in Gl. (3.64) ein, ergibt dies eine ähnliche Formulierung zur Berechnung der Rechthandseite der Funktionswerte wie für die expliziten Runge-Kutta Methoden [57, 74, 121].

$$\left(\frac{E}{\gamma \Delta_t} - J \right) \Delta \psi_j = f \left(\varphi_{i-1} + \sum_{k=1}^{j-1} \alpha_{jk} \Delta \psi_k \right) + \frac{1}{\Delta_t} \sum_{k=1}^{j-1} c_{jk} \Delta \psi_k \quad (3.66)$$

Der zweite Term von Gl. (3.64) ist durch eine skalare Multiplikation ersetzt worden. Die Koeffizienten (α_{jk}) werden durch $(\alpha_{jk}) = (a_{jk}) \Gamma^{-1}$ berechnet. Die Parameter \mathbf{b} von Gl. (3.61b) werden entsprechend durch $\mathbf{m}^T = \mathbf{b}^T \Gamma^{-1}$ ersetzt [57].

3.3.3 Ordnungsbedingungen von Rosenbrock Methoden

Es gelten die gleichen Bedingungen wie für explizite Verfahren, d.h. Gl. (3.48) muss erfüllt werden. Wie in Abschnitt 3.3.1 werden die gleichen Abkürzungen für die Argumente der

Funktionswerte verwendet.

Wird Gl. (3.49) umgeschrieben, sodass die Summe des zweiten Terms bis einschließlich j läuft und wendet man die Leibniz Regel an, erhält man folgende Ableitungen der Funktionswerte [57, 19].

$$(\Delta\varphi_j)^{(p)}\Big|_{\Delta t=0} = p(\Delta\varphi_j)^{(p-1)}\Big|_{\Delta t=0} + pf_\varphi \sum_{k=1}^{j-1} \gamma_{jk} (\Delta\varphi_k)^{(p-1)}\Big|_{\Delta t=0}. \quad (3.67)$$

Der Unterschied zu Gl. (3.50b) resultiert aus dem zweiten Summanden. Die Ausdrücke von $(g_j)^{(p)}$ und $(\Delta\varphi_j)^{(p)}$ sind identisch mit denen aus Gl. (3.53) und Gl. (3.54). Werden die Ableitungen für die Funktionswerte bis $p = 4$ ausformuliert, ergibt dies

$$(\Delta\varphi_j)^{(1)} = \Theta(\tau) \quad (3.68a)$$

$$(\Delta\varphi_j)^{(2)} = 2 \sum_k^j \underbrace{(a_{jk} + \gamma_{jk})}_{\beta_{jk}} \Theta(t_{21}) \quad (3.68b)$$

$$(\Delta\varphi_j)^{(3)} = 3 \sum_{k,l}^{j-1} a_{jk} a_{jl} \Theta(t_{31}) + 6 \sum_{k,l}^j \beta_{jk} \beta_{kl} \Theta(t_{32}) \quad (3.68c)$$

$$\begin{aligned} (\Delta\varphi_j)^{(4)} = & 4 \sum_{k,l,m}^{j-1} a_{jk} a_{jl} a_{jm} \Theta(t_{41}) + 8 \sum_{k,l,m}^j a_{jk} \beta_{kl} a_{jm} \Theta(t_{42}) + \\ & 12 \sum_{k,l,m}^j \beta_{jk} a_{kl} a_{km} \Theta(t_{43}) + 24 \sum_{k,l,m}^j \beta_{jk} \beta_{kl} \beta_{lm} \Theta(t_{44}), \end{aligned} \quad (3.68d)$$

wobei $\Theta(t_{p,j})$ dem Produkt der Ableitungen von f entspricht und $t_{p,j}$ die unterschiedlichen Verzweigungsgrade der entsprechenden Ordnung beschreibt [57, 19]. Es ist zu beachten, dass die Summe über die Koeffizienten a_{jk} nur bis $j-1$ des aktuellen Funktionswertes läuft. Die Ableitung der numerischen Approximation $(\varphi)^{(p)}$ für $(p \geq 1)$ ergibt

$$(\varphi_j)^{(p)}\Big|_{\Delta t=0} = \sum_{j=1}^s b_j (\Delta\varphi_j)^{(p)}\Big|_{\Delta t=0}. \quad (3.69)$$

Im Vergleich mit der exakten Lösung von Gl. (3.29) können die Ordnungsbedingungen für die Rosenbrock Methoden abgeleitet werden, wobei hier die $(\varphi_j)^{(p)}$ bis maximal $p = 4$ angegeben werden.

$$(\varphi_j)^{(1)} = \sum_{j=1}^s b_j \Theta(\tau) \quad (3.70a)$$

$$(\varphi_j)^{(2)} = 2 \sum_{j=1}^s b_j \underbrace{\sum_k^j \beta_{jk}}_{\Phi_j(t_{2,j})} \Theta(t_{21}) \quad (3.70b)$$

$$(\varphi_j)^{(3)} = \left(\sum_{j=1}^s b_j \right) [3 \Phi_3(t_{3,1}) + 6 \Phi_3(t_{3,2})] \quad (3.70c)$$

$$(\varphi_j)^{(4)} = \left(\sum_{j=1}^s b_j \right) [4 \Phi_4(t_{4,1}) + 8 \Phi_4(t_{4,2}) + 12 \Phi_4(t_{4,3}) + 24 \Phi_4(t_{4,4})] \quad (3.70d)$$

	explizite RK		Rosenbrock	
p	$\Phi_p(t_{p,j})$	$p_{t,(p,j)}(\gamma)$	$\Phi_p(t_{p,j})$	$p_{t,(p,j)}(\gamma)$
1	1	1	1	1
2	$\sum_k a_{jk}$	$\frac{1}{2}$	$\sum'_k \beta_{jk}$	$\frac{1}{2} - \gamma$
3	$\sum_{k,l} a_{jk} a_{jl}$	$\frac{1}{3}$	$\sum'_{k,l} a_{jk} a_{jl}$	$\frac{1}{3}$
	$\sum_{k,l} a_{jk} a_{kl}$	$\frac{1}{4}$	$\sum'_{k,l} \beta_{jk} \beta_{kl}$	$\frac{1}{6} - \gamma - \gamma^2$
4	$\sum_{k,l,m} a_{jk} a_{jl} a_{jm}$	$\frac{1}{4}$	$\sum'_{k,l,m} a_{jk} a_{jl} a_{jm}$	$\frac{1}{4}$
	$\sum_{k,l,m} a_{jk} a_{kl} a_{jm}$	$\frac{1}{8}$	$\sum'_{k,l,m} a_{jk} \beta_{kl} a_{jm}$	$\frac{1}{8} - \frac{1}{3}\gamma$
	$\sum_{k,l,m} a_{jk} a_{kl} a_{km}$	$\frac{1}{12}$	$\sum'_{k,l,m} \beta_{jk} a_{kl} a_{km}$	$\frac{1}{12} - \frac{1}{3}\gamma$
	$\sum_{k,l,m} a_{jk} a_{kl} a_{lm}$	$\frac{1}{24}$	$\sum'_{k,l,m} \beta_{jk} \beta_{kl} \beta_{lm}$	$\frac{1}{24} - \frac{1}{2}\gamma + 3\gamma^2 - \gamma^3$

Tabelle 3.1 Ordnungsbedingungen für explizite Runge-Kutta (RK) Methoden und Rosenbrock Verfahren im Vergleich

Die Produkte der Koeffizienten a_{jk} und β_{jk} sind durch die Funktionen $\Phi_p(t_{p,j})$ zusammengefasst, die in Gl. (3.68) definiert sind. Da die Diagonale von Γ besetzt ist, unterscheidet sich teilweise die Summenlaufzahl von $\Phi_p(t_{p,j})$ in Gl. (3.70) im Vergleich zu den Bedingungen der expliziten Verfahren, die in Gl. (3.55) gegeben sind. Um eine Vergleichbarkeit der Bedingungsvorschriften zwischen den Rosenbrock und expliziten Runge-Kutta Methoden herzustellen, müssen die Ausdrücke $\gamma_{j,j} = \gamma$ für alle $j = 1, \dots, s$ aus den Summationen von Gl. (3.70) herausgezogen werden. Allgemein lässt sich dies über reduzierte Summen \sum' durch

$$\sum'_{j=1}^s b_j \Phi_j(t) = p_t(\gamma) \quad (3.71)$$

definieren. Die Polynomfunktionen $p_{t,(p,j)}(\gamma)$ geben die Bedingungen wieder, die die Methode bis zur gewünschten Ordnung p erfüllen müssen. Im Fall der expliziten Verfahren enthält die Funktion nur konstante Werte, wie in Gl. (3.56) gezeigt.

Anhand des zweiten Terms von Gl. (3.68d) soll exemplarisch gezeigt werden, wie die Umformung von Gl. (3.69) bzw. Gl. (3.70) erfolgt.

$$\begin{aligned} \sum'_{k,l,m} a_{jk} \beta_{kl} a_{jm} &= \sum_{k,l,m} a_{jk} (\beta_{kl} - \gamma \delta_{kl}) a_{jm} = \\ &= \underbrace{\sum_{k,l,m}^{j-1} a_{jk} \beta_{kl} a_{jm}}_{=\frac{1}{8}} - \gamma \underbrace{\sum_{k,m}^{j-1} a_{jk} a_{jm}}_{=\frac{1}{3}} = \frac{1}{8} - \frac{1}{3}\gamma \end{aligned} \quad (3.72)$$

Die Ordnungsbedingungen der Rosenbrock Methoden werden in Tab. 3.1 mit den expliziten Verfahren gegenüber gestellt. Der Unterschied resultiert in den Polynomfunktionen,

die im expliziten Fall unabhängig von γ und konstant sind, da die Diagonale von A unbesetzt ist. Außerdem sind die Funktionen $\Phi_p(t_{p,j})$ bei den Rosenbrock Methoden durch die Koeffizienten $(\gamma_{jk})_{j \neq k}$ erweitert, die sich durch die modifizierten Parameter $\beta_{jk} = \alpha_{jk} + \gamma_{jk}$ unterscheiden.

3.3.4 Zusammenfassung der Parameter der betrachteten Runge-Kutta Methoden

In der folgenden Tabelle sind die verfahrensspezifischen Koeffizienten der Runge-Kutta Methoden zusammengefasst. Die Parameter sind für die L-stabile sowie $A(\alpha)$ -stabile Methode aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die vierte Nachkommastelle gerundet, während für die restlichen Verfahren die exakten Werte gegeben sind.

Verfahren	b	c	A	p	s	Literatur
Houwen	$b_1 = 0$			2	3	[67]
	$b_2 = 0$	$c_2 = 1/3$	$a_{21} = c_2$			
	$b_3 = 1$	$c_3 = 0.5$	$a_{31} = 0, a_{32} = c_3$			
Heun	$b_1 = 0.25$			3	3	[62, 56]
	$b_2 = 0$	$c_2 = 1/3$	$a_{21} = c_2$			
	$b_3 = 0.75$	$c_3 = 2/3$	$a_{31} = 0, a_{32} = c_3$			
Runge	$b_1 = 1/6$			3	4	[111, 56]
	$b_2 = 2/3$	$c_2 = 0.5$	$a_{21} = c_2$			
	$b_3 = 0$	$c_3 = 1$	$a_{31} = 0, a_{32} = c_3$			
	$b_4 = 1/6$	$c_4 = 1$	$a_{41} = a_{42} = 0, a_{43} = c_4$			
A-stabil	$b_1 = 1/6$		$\gamma = 0.5$	4	4	[137]
	$b_2 = 1/6$	$c_2 = 1$	$a_{21} = 1$			
	$b_3 = 0$	$c_3 = 0.5$	$a_{31} = 0.375,$ $a_{32} = 0.125$			
	$b_4 = 2/3$	$c_4 = c_3$	$a_{4,k} = a_{3,k} \ k = 1, 2, 3$			
$A(\alpha)$ -stabil	$b_1 = 0.2096$		$\gamma = 0.2257$	4	4	[137]
	$b_2 = 0.4843$	$c_2 = 0.4514$	$a_{21} = 0.4514$			
	$b_3 = 0$	$c_3 = 0.8756$	$a_{31} = -0.1577,$ $a_{32} = 1.0333$			
	$b_4 = 0.3061$	$c_4 = c_3$	$a_{4,k} = a_{3,k} \ k = 1, 2, 3$			
L-stabil	$b_1 = 0.3245$		$\gamma = 0.5728$	4	4	[57]
	$b_2 = 0.4908$	$c_2 = 0.1146$	$a_{21} = 0.1146$			
	$b_3 = 0$	$c_3 = 0.6552$	$a_{31} = 0.5209,$ $a_{32} = 0.1343$			
	$b_4 = 0.6264$	$c_4 = c_3$	$a_{4,k} = a_{3,k} \ k = 1, 2, 3$			

Tabelle 3.2 Übersicht der in FASTEST verwendeten Zeitdiskretisierungsverfahren; Die Parameter der letzten beiden Verfahren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die 4.Nachkommastelle gerundet.

3.3.5 Dynamische Schrittweitenanpassung durch die Embedded Formula

Die dynamische Anpassung der Schrittweite in FASTEST wird anhand eines geschätzten Fehlers ε_i bestimmt, der aus dem quadratischen Mittel der Differenz von den numerischen Approximationen φ_i und $\hat{\varphi}_i$ berechnet werden kann [19].

$$\varepsilon_i = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{\varphi_{i,k} - \hat{\varphi}_{i,k}}{\omega_{\text{norm}}} \right)^2} \quad (3.73)$$

Wobei $\hat{\varphi}_i$ eine zweite numerische Approximation der Gl. (3.24) darstellt. Diese wird durch ein Runge-Kutta Verfahren erzeugt, das eine andere Ordnung besitzt, als die eigentlich verwendete Methode. Die Normierung erfolgt durch

$$\omega_{\text{norm}} = r_{\text{tol}} \cdot |\max(\varphi_{i,k}, \hat{\varphi}_{i,k})| + a_{\text{tol}} \quad (3.74)$$

Beide Verfahren werden als eine Embedded-Formula der Runge-Kutta Methode zusammengefasst.

Für die Bestimmung von $\hat{\varphi}_i$ sollte eine vollständige Auswertung von Gl. (3.45) umgangen werden, damit die Rechenkosten möglichst gering gehalten werden. Daher werden die gleichen Zwischenlösungen $\Delta\varphi_j$ verwendet, die schon für Gl. (3.41) verwendet wurden [56]. Das Butcher Tableau kann dann durch die Koeffizienten $\hat{\mathbf{b}}^T$ erweitert werden.

$$\begin{array}{c|cccc} 0 & & & & \\ c_2 & a_{21} & & & \\ c_3 & a_{31} & a_{32} & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \\ c_s & a_{s1} & a_{s2} & \cdots & a_{s,s-1} \\ \hline & b_1 & b_2 & \cdots & b_{s-1} & b_s \\ \hline & \hat{b}_1 & \hat{b}_2 & \cdots & \hat{b}_{s-1} & \hat{b}_s \end{array} \quad (3.75)$$

Die Lösung φ_i wird durch Gl. (3.41) approximiert und ist von der Ordnung p . Die zweite Näherung $\hat{\varphi}_i$ kann analog durch $\hat{\mathbf{b}}^T$

$$\hat{\varphi}_i = \varphi_{i-1} + \Delta_t \sum_{j=1}^s \hat{b}_j \Delta\varphi_j \quad (3.76)$$

berechnet werden, wobei die Ordnung durch \hat{p} gegeben ist. Da die numerische Lösung von Gl. (3.24) mit der Approximation φ_i fortgesetzt wird, ist in der Regel die Ordnung von \hat{p} um Eins gegenüber p reduziert. Es müssen alle Ordnungsbedingungen entsprechend von \hat{p} , analog zu Gl. (3.71) erfüllt werden.

$$\sum_{q=1}^{\hat{p}} \sum_{j=1}^s \hat{b}_j \Phi_q(t_{q,j}) = p_{t,(q,j)}(\gamma) \quad (3.77)$$

Die Funktion $\Phi_q(t_{q,j})$ und $p_{t,(q,j)}$ sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Die neue Schrittweite für den nächsten Integrationsschritt wird dann durch die Gleichung

$$(\Delta_t)_i = (\Delta_t)_{i-1} \cdot \left(\frac{f_{\text{tol}}}{\varepsilon_i} \right)^{\frac{1}{q}} \quad (3.78)$$

berechnet [56], wobei $q = \min(p, \hat{p}) + 1$ ist. Der Toleranzfaktor f_{tol} liegt in der Größenordnung $\mathcal{O}(10^0)$ und kann als die zulässige Toleranz des Fehlers ε_i betrachtet werden.

Damit die berechnete Schrittweite $(\Delta_t)_i$ für den nächsten Integrationsschritt in einer physikalischen Größenordnung bleibt, werden die Faktoren f_{min} , f_{max} und f_{fac} eingeführt. Die Gl. (3.78) erweitert sich zu

$$(\Delta_t)_i = (\Delta_t)_{i-1} \cdot \min \left[f_{\text{max}}, \max \left(f_{\text{min}}, f_{\text{fac}} \cdot \left(\frac{f_{\text{tol}}}{\tilde{\varepsilon}_i} \right)^{\frac{1}{q}} \right) \right]. \quad (3.79)$$

Diese Form limitiert das Grenzwertverhalten von $1/\tilde{\varepsilon}_i$, das für kleine Werte von $\tilde{\varepsilon}_i$ sehr groß wird. Umgekehrt strebt ε_i für große Zahlenwerte gegen Null. Für FASTEST ist der Parameter f_{fac} auf 0.9 festgelegt [57]. Die Werte f_{min} und f_{max} können in den Einstellungen von FASTEST frei bestimmt werden. Sehr kleine Werte für f_{tol} können die Schrittweite drastisch reduzieren. Über das Verhalten von ε_i kann die Gültigkeit eines Integrationsschrittes bestimmt werden. Ist $\varepsilon_i > 1$ wird der gesamte Integrationsschritt mit einer kleineren Schrittweite wiederholt, damit sollen mögliche Oszillationen des Verfahrens in der Folge unterbunden werden [56].

Bestimmung der Koeffizienten $\hat{\mathbf{b}}^T$ für die in dieser Arbeit verwendeten Methoden

In der Literatur wird die Bestimmung der Koeffizienten $\hat{\mathbf{b}}^T$ eines Verfahren von dritter Ordnung so realisiert, dass $\hat{b}_3 = 0$ gesetzt wird [56]. Die Methode der Approximation von $\hat{\varphi}_i$ ist zwar in der Ordnung reduziert, allerdings verringert sich auch die Stabilität des Verfahrens (s. Abschnitt 3.5). Daher wurden die Parameter für die Methode von Heun so gewählt, dass die vierte Bedingung von Gl. (3.57) annähernd erfüllt wird.

$$\sum_{j=1}^s \sum_{k,l} b_j a_{jk} a_{kl} = \frac{1}{7} \quad (3.80)$$

Das Verfahren von Runge ist von der gleichen Ordnung, besitzt aber einen weiteren Euler Schritt. Durch die zweite Bedingung von Gl. (3.57) ergibt sich $\hat{b}_3 + \hat{b}_4 = 1/2$, d.h. man verfügt über einen weiteren Freiheitsgrad. Dieser kann sinnvoll eliminiert werden, wenn auf die Bedingung eines höher-gradigen Verfahrens zurückgegriffen wird (vgl. Tab. 3.1). Es wurde der Parameter t_{43} der Verzweigung gewählt, d.h. mit $\Phi_4(t_{43})$ sowie $p_{t,(4,3)}$ ergibt sich

$$\sum_{j=1}^s \sum_{k,l,m} a_{jk} a_{kl} a_{km} = \frac{1}{12}. \quad (3.81)$$

Verfahren	s	p	\hat{p}	$\hat{\mathbf{b}}^T$			
v. d. Houwen	3	2	1	$-1/4$	$1/4$	1	-
Heun	3	3	2	0.1429	0.2143	0.6429	
Runge				0.2024	0.5952	0.1190	0.083
A-stabil	4	4	3	$7/15$	$1/3$	$2/15$	-
$A(\alpha)$ -stabil				-0.7464	1.7864	-0.0400	
L-stabil				0.6199	0.1927	0.1874	

Tabelle 3.3 Parameter für Gl. (3.77) der Embedded Formula der Runge-Kutta Verfahren aus Tab. 3.2. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde bei den entsprechenden Methoden auf die 4. Nachkommastelle gerundet.

Mit den entsprechenden Ordnungsbedingungen aus Gl. (3.57) und Gl. (3.80) sowie Gl. (3.81) erhält man folgendes Gleichungssystem, um die Koeffizienten zu bestimmen.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & \frac{1}{2} & 1 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2 \\ \hat{b}_3 \\ \hat{b}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{5} \\ \frac{1}{12} \end{pmatrix} \quad (3.82)$$

Das letzte in FASTEST verwendete Verfahren ist das von van der Houwen. Da die Methode von zweiter Ordnung ist, muss für die zweite Approximation von $\hat{\varphi}_i$ auf ein explizites Euler Verfahren zurückgegriffen werden. Die Erhöhung der Ordnung auf $p = 3$ ist durch die gegebenen Funktionswerte $\Delta\varphi_j$ des Verfahrens nicht möglich (s. Abschnitt 3.3.1). Die Wahl der Koeffizienten wird durch die erste Bedingung aus Gl. (3.57) bestimmt, wodurch sich zwei Freiheitsgrade ergeben. Es erscheint sinnvoll die Parameter so zu wählen, dass die vierte Gleichung von Gl. (3.57) ebenfalls erfüllt bleibt, wie das auch beim Verfahren von Heun und Runge der Fall ist. Damit ähnelt die Stabilität des "dreistufigen Euler Verfahrens" dem ursprünglichen Verfahren von van der Houwen. Die Werte für $\hat{\mathbf{b}}$ sind in Tab. 3.3 gegeben.

Die Embedded-Formula der betrachteten Rosenbrock Methoden ($p = 4, s = 4j$) müssen die Ordnungsbedingungen für $p = 1, 2, 3$ (s. Tab. 3.1) erfüllen. Um die Parameter $\hat{\mathbf{b}}$ zu bestimmen, muss also das Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 \\ 0 & \alpha_2^2 & \alpha_3^2 & \alpha_4^2 \\ 0 & 0 & \beta_{32}\beta_2 & \sum \beta_{4j}\beta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2 \\ \hat{b}_3 \\ \hat{b}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} - \gamma \\ \frac{1}{3} \\ \frac{1}{6} - \gamma + \gamma^2 \end{pmatrix}, \quad j = 2, 3 \quad (3.83)$$

gelöst werden. Es wurden die Abkürzungen

$$\alpha_j = \sum_{k=1}^{j-1} \alpha_{jk}, \quad \beta_j = \sum_{k=1}^{j-1} \beta_{jk} \quad (3.84)$$

verwendet. Die Matrix muss allerdings singular sein, da sonst die eindeutige Lösung von Gl. (3.83) $\mathbf{b} = \hat{\mathbf{b}}$ liefern würde [57]. Die Singularität einer Matrix ist dadurch gegeben,

dass diese sich nicht invertieren lässt.

$$A^{-1} = \frac{1}{\det(A)} \text{adj}(A) \quad (3.85)$$

Das ist der Fall, wenn die Determinante gleich Null ist [12]. Daraus ergibt sich

$$(\beta_2 \alpha_4^2 - \beta_4 \alpha_2^2) \beta_{32} \beta_2 = (\beta_2 \alpha_3^2 - \beta_3 \alpha_2^2) \sum_{j=2}^3 \beta_{4j} \beta_j. \quad (3.86)$$

Diese Bedingung garantiert die Existenz einer Embedded-Formula mit der Ordnung $\hat{p} = 3$. Durch die Verringerung der Ordnung kann nun ein Parameter frei gewählt werden. Daher wurden für die drei Rosenbrock Methoden $\hat{b}_4 = 0$ gesetzt [56]. Das Gleichungssystem Gl. (3.83) reduziert sich zu

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & \\ 0 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 \\ 0 & \alpha_2^2 & \alpha_3^2 & \alpha_4^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2 \\ \hat{b}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{2} - \gamma \\ \frac{1}{3} \end{pmatrix}. \quad (3.87)$$

Die Parameter $\hat{\mathbf{b}}$ der Rosenbrock- und der expliziten Runge-Kutta Methoden sind in Tab. 3.3 zusammengefasst.

3.4 Integrationsverfahren des chemischen Differentialgleichungssystems: LSODE

Zum Lösen der chemischen Differentialgleichungssysteme wurde im Rahmen dieser Arbeit der numerische Differentialgleichungslöser LSODE (**L**ivermore **S**olver for **O**rdinary **D**ifferential **E**quations) in FASTEST integriert [101, 107]. Dieser stellt zwei unterschiedliche lineare Mehrschrittverfahren für die numerische Integration zur Auswahl.

1. Implizite Adams Methode und
2. Backward-Differentiation Formula (BDF)-Verfahren

Grundlagen der linearen Mehrschrittverfahren

Das Anfangswertproblems, wie in Gl. (3.24), wird dabei durch den linearen Ansatz

$$\varphi_i = \sum_{q=1}^{n_\alpha} \alpha_q \varphi_{i-q} + \Delta_t \sum_{q=0}^{n_\beta} \beta_q f(\varphi_{i-q}) \quad (3.88)$$

approximiert. Wählt man $n_\alpha = p$ und $n_\beta = 0$ und stellt die Gleichung so um, dass die φ_i 's auf der einen Seite stehen, erhält man die implizite BDF Methode von der Ordnung p .

$$\varphi_i = \sum_{q=0}^p \alpha_q \varphi_{i-q} + \Delta_t \beta_0 f(\varphi_i), \quad (3.89)$$

wobei der Koeffizient $\beta_0 = 1$ gesetzt wird. Das Verfahren eignet sich besser zur Lösung von steifen Differentialgleichungssystemen als das implizite Adams Verfahren [107, 56] und wird aus diesem Grund verwendet.

Die Koeffizienten α_q lassen sich aus dem Interpolationspolynom $\psi(t)$ für $t \in \mathbf{t}_i$ berechnen, wobei \mathbf{t}_i das Teilintervall von \mathbf{t} für ψ am Integrationsschritt i beschreibt.

$$\mathbf{t}_i \supseteq \mathbf{t}, \quad \mathbf{t}_i \in \mathbb{R}^p \quad (3.90)$$

Mit der Annahme das $\varphi_{i-p}, \dots, \varphi_{i-1}$ bekannt sind, lässt sich ein Polynom für φ_i ableiten,

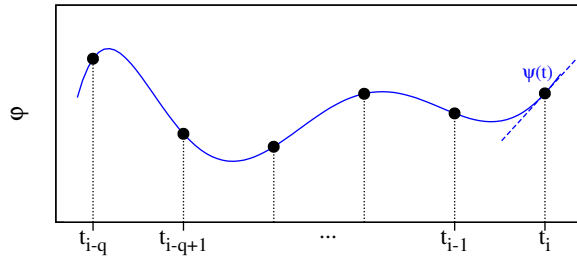


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der Interpolation der Werte (t_k, φ_k) für $k = i - q, \dots, i$ durch $\psi(t_i)$

das die Werte (t_k, φ_k) für $k = i - p, \dots, i$ durch Rückwärts-Differenzen interpoliert [56].

$$\psi(t_{i-1} + s\Delta_t) = \sum_{q=0}^p (-1)^j \binom{-s+1}{q} \nabla^q \varphi_i \quad (3.91)$$

Wobei $\nabla^q \varphi_i$ die Rückwärts-Differenzen von φ_i mit der Ordnung q beschreiben.

$$\begin{aligned} \nabla^0 \varphi_i &= \varphi_i, \\ \nabla^1 \varphi_i &= \nabla^0 \varphi_i - \nabla^0 \varphi_{i-1} \\ \nabla^2 \varphi_i &= \nabla^0 \varphi_i - 2 \cdot \nabla^0 \varphi_{i-1} + \nabla^0 \varphi_{i-2} \\ &\dots \\ \nabla^q \varphi_i &= \nabla^{q-1} \varphi_i - \nabla^{q-1} \varphi_{i-1} \end{aligned} \quad (3.92)$$

Die Unbekannte φ_i wird dadurch bestimmt, dass die Ableitung von $\psi(t)$ an der Stützstelle t_i die Gleichung

$$\sum_{q=0}^p (-1)^q \underbrace{\frac{d}{ds} \binom{-s+1}{q} \bigg|_{s=1}}_{=\frac{1}{q}} \nabla^q \varphi_i = \Delta_t f(t_i, \varphi_i) \quad (3.93)$$

erfüllen muss [47]. Die geometrische Interpretation von $\psi(t)$ ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die Tangente an der Stelle t_i ist durch die Bedingung von Gl. (3.93) beschrieben und durch die gestrichelte Linie im Schaubild dargestellt.

In Tab. 3.4 sind die Koeffizienten bis zur sechsten Ordnung gegeben, die durch Gl. (3.93) berechnet werden können. Es lässt sich zeigen, dass für $p = 1$ das BDF Verfahren $\varphi_i -$

q	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
1	1	-1	-				
2	$\frac{3}{2}$	-2	$\frac{1}{2}$	-			
3	$\frac{11}{6}$	-3	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{3}$	-		
4	$\frac{25}{12}$	-4	3	$-\frac{4}{3}$	$\frac{1}{4}$	-	
5	$\frac{137}{60}$	-5	5	$-\frac{10}{3}$	$\frac{5}{4}$	$-\frac{1}{5}$	-
6	$\frac{147}{60}$	-6	$\frac{15}{2}$	$-\frac{20}{3}$	$\frac{15}{4}$	$-\frac{6}{5}$	$\frac{1}{6}$

Tabelle 3.4 Koeffizienten der BDF Verfahren für $q \leq 6$.

$\varphi_{i-1} = \Delta_t f(\varphi_i)$ der impliziten Euler-Methode entspricht.

Auf die detaillierte Ableitung der Stabilitätsfunktion R wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur verwiesen [56]. Wobei sich die Stabilitätsfunktion als Umkehrfunktion der Wurzelortskurve z beschreiben lässt, welche für die BDF-Verfahren durch

$$z = \sum_{q=1}^p \frac{1}{q} \left(1 - \frac{1}{R}\right)^q \quad (3.94)$$

definiert ist [56]. Man erkennt, dass R als Umkehrfunktion von z nur für $q = 1$ eine einfache Lösung liefert, während für $q \geq 2$ mehrfache Lösungen existieren.

Die BDF Verfahren sind maximal für $p \leq 6$ stabil, wobei für $p > 6$ keine Nullstabilität mehr erreicht wird [47]. Für $p = 1, 2$ ist das Verfahren A-stabil, während für $p \geq 3$ die BDF Methoden $A(\alpha)$ -stabil sind. Der Öffnungswinkel nimmt mit steigender Ordnungszahl ab [57].

q	1	2	3	4	5	6
α	90°	90°	86.03°	73.35°	51.84°	17.84°

Beschreibung der Korrekturverfahren

Wenn in Gl. (3.88) bzw. Gl. (3.89) $\beta_0 \neq 0$ ist, wird die Methode als implizit bezeichnet, da für die Funktion $f(t_i, \varphi_i)$ die noch unbekannten Werte φ_i benötigt werden. Um die Rechthandseite, die im Allgemeinen auch nicht-linear sein kann, zu berechnen, wird ein iteratives Verfahren verwendet. In einem Prädiktor-Schritt wird durch ein explizites Verfahren die Lösung $\varphi_i^{[0]}$ als Anfangswert geschätzt.

$$\varphi_i^{[0]} = \sum_{q=1}^p \alpha_q \varphi_{i-q} + \Delta_t f(t_{i-1}, \varphi_{i-1}) \quad (3.95)$$

Dann folgt die iterative Korrektur von $\varphi_i^{[m-1]}$, wobei m den Iterationsschritt definiert. In LSODE kann man zwischen drei unterschiedlichen Korrekturverfahren wählen.

1. Gewöhnliches Iterationsverfahren

Varianten der Newton-Methoden:

2. Newton-Raphson Verfahren
3. Newton-Jacobi Verfahren

Für die Behandlung der nicht-linearen, chemischen Differentialgleichungen wurde eines der beiden Newton-Verfahren verwendet, da diese quadratisch konvergieren. Hingegen besitzt das Gewöhnliche Iterationsverfahren eine Konvergenz von erster Ordnung [12]. Die Variante von Jacobi der Newton-Methode erhält man, wenn ausschließlich die Diagonaleinträge der Funktionalmatrix bzw. Jacobi-Matrix J betrachtet werden. Dieses Verfahren eignet sich allerdings speziell nur bei sehr dünn besetzten Matrizen. Daher wurde ausschließlich das Newton-Raphson Modell verwendet.

In jeder Iteration wird die Menge $\Delta_t \dot{\varphi}_i^{[m]}$, die die m -fache Approximation von $\Delta_t f(t_i, \varphi_i^{[m]})$ ist, durch den Wert $\varphi_i^{[m]}$ anhand der Beziehung

$$\varphi_i^{[m]} = \sum_{q=1}^p \alpha_q \varphi_{i-q} + \Delta_t \dot{\varphi}_i^{[m]} \quad (3.96)$$

berechnet [107]. Dieser Wert wird solange iterativ korrigiert, bis die Differenz zwischen $\Delta_t \dot{\varphi}_i^{[m]}$ und $\Delta_t \dot{\varphi}_i^{[m-1]}$ für $m = 1, 2, \dots, N_m$ gleich Null ist bzw. eine gegebene Toleranz unterschreitet. Die Variable N_m ist die Anzahl der Iterationen zur Konvergenz, wobei die Gesamtzahl in LSODE auf maximal 10 festgelegt ist.

Um Das Newton-Verfahren abzuleiten, wird Gl. (3.89) in

$$\mathcal{R}(\varphi_i^{[m]}) = \sum_{q=0}^p \alpha_q \varphi_{i-q} + \Delta_t f(t_i, \varphi_i) - \varphi_i^{[m]} = 0, \quad \beta_0 = 1 \quad (3.97)$$

umgeschrieben, wobei $\mathcal{R}(\varphi_i^{[m]})$ das Residuum der Iteration m darstellt. Die Gl. (3.97) kann gelöst werden, indem die Nullstellen von \mathcal{R} bestimmt werden, d.h. die Gleichung wird durch eine Taylor-Reihe bzgl. der Iteration $m - 1$ entwickelt [107]. Wobei der dritte sowie die höherwertigen Terme nicht mehr betrachtet werden. Das Residuum $\mathcal{R}(\varphi_i^{[m]})$ wird zu Null gesetzt, da Gl. (3.89) erfüllt werden soll [45]. Die Reihenentwicklung ergibt

$$\begin{aligned} \varphi_i^{[m]} = \varphi_i^{[m-1]} + \sum_{q=1}^p \alpha_q \varphi_{i-q} + \Delta_t f(t_i, \varphi_i^{[m-1]}) + \\ \Delta_t \left. \frac{\partial f(t_i, \varphi_i^{[m-1]})}{\partial \varphi} \right|_{\varphi_i^{[m-1]}} (\varphi_i^{[m]} - \varphi_i^{[m-1]}), \end{aligned} \quad (3.98)$$

das dem Newton Verfahren entspricht. Umgestellt ergibt sich daraus

$$(E - \Delta_t J) (\varphi_i^{[m]} - \varphi_i^{[m-1]}) = \sum_{q=1}^p \alpha_q \varphi_{i-q} + \Delta_t f(t_i, \varphi_i^{[m-1]}). \quad (3.99)$$

Die Ableitungen der Rechthandseite f aus Gl. (3.98) entsprechen der Jacobi-Matrix $J \in \mathbb{R}^{N \times N}$, wobei N die Dimension des Differentialgleichungssystems ist. Vergleicht man

Gl. (3.96) mit Gl. (3.99), erhält man eine Iterationsvorschrift zur Berechnung von $\dot{\varphi}_i^{[m]}$, die anhand der Lösung aus der vorherigen Iteration bestimmt werden kann [107].

$$\dot{\varphi}_i^{[m]} = \dot{\varphi}_i^{[m-1]} + (E - \Delta_t J)^{-1} \left(\frac{1}{\Delta_t} \sum_{q=1}^p \alpha_q \varphi_{i-q} + f(t_i, \varphi_i^{[m-1]}) \right) \quad (3.100)$$

Ist das Konvergenzkriterium erfüllt, kann der neue Funktionswert φ_i durch Gl. (3.89) berechnet werden. Der Prädiktor-Schritt Gl. (3.95) liefert im Allgemeinen relativ exakte Werte, sodass die Anzahl der benötigten Iterationen im Durchschnitt weniger als 1.5 beträgt. Die Korrektur wird daher ausschließlich für die Stabilität der Integrationsmethode benötigt [107]. Um die numerischen Kosten, die hauptsächlich bei der Berechnung von J und der Lösung des linearen Gleichungssystems Gl. (3.99) anfallen, zu minimieren, wird J nicht für jeden Zeitschritt neu berechnet. Das ist möglich, da J nicht explizit im Differentialgleichungssystem Gl. (3.24) vorhanden ist und die Matrix daher nicht exakt sein muss. Die Ungenauigkeiten beeinflussen dabei nur die Konvergenzrate des Korrekturverfahrens [101]. Eine Aktualisierung von J ist dann davon abhängig, ob die Bedingung das normierte quadratischen Mittel die Ungleichung

$$\underbrace{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{\varepsilon^{[m]}}{\omega_{\text{norm}}} \right)^2}}_{\|\varepsilon^{[m]}\|} \leq \frac{1}{C_{\text{err}} q!} \quad (3.101)$$

erfüllen kann, der Fehler bzw. die Abweichung der einzelnen Iterationen ist durch $\varepsilon^{[m]}$ definiert [107]. Die Normierung erfolgt über die relative (r_{tol}) und absolute (a_{tol}) Toleranz von $\varphi_i^{[m]}$.

$$\omega_{\text{norm}} = r_{\text{tol}} \cdot \left| \Delta_t \varphi_i^{[m]} \right| + a_{\text{tol}} \quad (3.102)$$

Die Fehlerkonstante C_{err} in Gl. (3.101) ergibt sich aus dem Abbruchkriterium der Taylor-Reihenentwicklung der Integrationsmethode und ist für das BDF Verfahren

$$C_{\text{err}} = \frac{1}{q+1}, \quad (3.103)$$

wenn Gl. (3.89) mit β_0 normiert wird [63].

Der Fehler $\varepsilon^{[m]}$ kann mit Hilfe der Gl. (3.100) berechnet werden, indem die Abweichungen ab Beginn der Korrektur addiert werden.

$$\dot{\varphi}_i^{[m]} = \dot{\varphi}_i^{[0]} + \underbrace{\frac{1}{\Delta_t} \sum_{k=0}^{m-1} (E - \Delta_t J)^{-1} g(\varphi_i^{[k]})}_{\varepsilon^{[m]}} \quad (3.104)$$

Die Summe entspricht dabei dem Fehler bzw. der Abweichung des Prädiktors zum korrigierten Wert, wobei

$$g(\varphi_i^{[k]}) = \left(\frac{1}{\Delta_t} \sum_{q=1}^p \alpha_q \varphi_{i-q} + f(t_i, \varphi_i^{[k]}) \right) \quad (3.105)$$

entspricht. Die Bedingung Gl. (3.88) zur Aktualisierung von J kann durch Gl. (3.104)

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{\dot{\varphi}_i^{[m]} - \dot{\varphi}_i^{[0]}}{\omega_{\text{norm}}} \right)^2} \leq \frac{1}{2C_{\text{err}} p! (p+2)} \quad (3.106)$$

berechnet werden. Die Rechthandseite wird dabei um den empirischen Faktor $2(p+2)$ erweitert, die eine Erhöhung der Genauigkeit gegenüber dem ursprünglichen BDF Verfahren bewirkt [107].

Dynamische Schrittweitenbestimmung

Die Fehlerabschätzung aus Gl. (3.101) wird auch für die Bestimmung der Schrittweite Δ_t des nächsten Integrationsschrittes verwendet werden. Der Abbruchfehler d_i an der Stelle t_i der Taylor-Reihenentwicklung des BDF Verfahrens der Ordnung p ist durch

$$d_i = C_{\text{err}} \Delta_t^{p+1} \varphi_i^{(p+1)} \quad (3.107)$$

gegeben, wobei $\Delta_t^{p+1} \varphi_i^{(p+1)}$ durch $p! \varepsilon_i$ approximiert wird [101]. Die neue Schrittweite $(\Delta_t)_i$ wird dann durch das Verhältnis

$$\|\varepsilon_i\| = \left(\frac{(\Delta_t)_{i-1}}{(\Delta_t)_i} \right)^{p+1} \quad (3.108)$$

bestimmt, wobei $\|\varepsilon_i\|$ durch Gl. (3.106) berechnet werden kann [107, 101].

3.5 Stabilität numerischer Integrationsverfahren

Eine der ersten Analyse numerischer Methoden in Bezug auf Schrittweiten Restriktionen stellten Courant, Friedrichs und Lewy an. Sie beziehen sich auf hyperbolische Differentialgleichungen, die z.B. der Konvektion in den Transportgleichungen von Strömungen entsprechen würden.

“[...] werden wir bei dem Anfangswertproblem hyperbolischer Gleichungen erkennen, dass die Konvergenz allgemein nur dann vorhanden ist, wenn die Verhältnisse der (Schrittweiten) [...] in verschiedenen Richtungen gewissen Ungleichungen genügen.” [28]

Dahlquist definierte ein lineares Anfangswertproblem, dass sich eignet um die meisten numerische Methoden hinsichtlich ihrer Konvergenz bzw. Stabilität zu bewerten [32, 71]. Ist $\chi(t)$ die Lösung von $\bar{\varphi}^{(1)}(t) = f(t, \bar{\varphi})$, kann f für t wie folgt linearisiert werden

$$\frac{\partial \bar{\varphi}(t)}{\partial t} = f(t, \chi(t)) + \frac{\partial f(t, \chi(t))}{\partial \bar{\varphi}} \cdot (\bar{\varphi}(t) - \chi(t)) + \dots \quad (3.109)$$

Durch die Einführung von $\bar{\varphi}(t) = \varphi(t) + \chi(t)$ kann Gl. (3.109) vereinfacht werden.

$$\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = f(t, \chi(t)) + \frac{\partial f(t, \chi(t))}{\partial \varphi} \cdot \varphi(t) + \dots = J(t) \cdot \varphi(t) + \dots \quad (3.110)$$

Die Jacobi-Matrix $J(t)$ wird in einer ersten Näherung als konstant angenommen und die höheren Fehlerterme werden vernachlässigt [57]. Lässt sich die Jacobi-Matrix diagonalisieren, kann das spezielle Eigenwertproblem

$$(J - \lambda E) \nu = 0 \quad (3.111)$$

mit den Eigenwerten λ und den Eigenvektoren ν gelöst werden [12]. Daraus folgt die “Dahlquist’s test equation” [31]

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \lambda \varphi, \quad \varphi(0) = 1 \text{ mit } \lambda \in \mathbb{C} \quad (3.112)$$

Die analytische Lösung von Gl. (3.112) ist durch

$$\varphi(t) = \exp(\lambda t) \quad (3.113)$$

gegeben. Gibt man eine leichte Störung auf die Anfangsbedingung

$$\tilde{\varphi}(t) = (1 + \delta) \exp(\lambda t), \quad (3.114)$$

errechnet sich der Absolutwert der Differenz mit Gl. (3.113) durch

$$|\varphi(t) - \tilde{\varphi}(t)| = |\delta \exp(\lambda t)|, \quad \delta \neq 0. \quad (3.115)$$

Dabei sollte die Differenz nach Möglichkeit sehr klein ausfallen, wobei δ für die folgende Betrachtung als konstant angenommen wird. Wenn $\operatorname{Re}(\lambda) > 0$ ist, wird Gl. (3.115) beliebig groß für steigende Werte von t . Das bedeutet, dass das Anfangswertproblem nicht stabil bleibt. Ist aber im Gegensatz $\operatorname{Re}(\lambda) < 0$, wird die Differenz beliebig klein und Gl. (3.112) verhält sich stabil. Diese Eigenschaft bildet die Grundlage zur Beschreibung der Stabilität einer Methode des Anfangswertproblems von Gl. (3.112) [71].

Für die Lösung von Gl. (3.113) am Punkt $t_i = t_{i-1} + \Delta_t$ ergibt sich zu

$$\varphi(t_i) = \exp(\Delta_t \lambda) \cdot \varphi(t_{i-1}) := \exp z \cdot \varphi(t_{i-1}), \quad (3.116)$$

wobei $\Delta_t \in \mathbb{R}^+$ die Schrittweite darstellt und $z := \Delta_t \lambda \in \mathbb{C}$, $\operatorname{Re}(z) \leq 0$. Von Interesse sind Methoden die große Δ_t zulassen, d.h. $|z| \rightarrow \infty$.

Im Folgenden sollen die beiden Einschritt-Verfahren den Unterschied zwischen expliziten und impliziten Methoden bzgl. der Stabilität anhand Gl. (3.113) exemplarisch darstellen. Die Integration von Gl. (3.112) in den Grenzen x_i und x_{i+1} ergibt

$$\varphi(t_i) = \varphi(t_{i-1}) + \int_0^{\Delta_t} f(t_k, \varphi_k) dt \quad (3.117)$$

mit $\Delta_t = t_i - t_{i-1}$. Die Wahl des Verfahrens bestimmt den Index k . Wird eine explizite Methode verwendet, ist $k = i-1$, während für die implizite Behandlung $k = i$ gesetzt wird. Die Rechthandseite von Gl. (3.112) wird dabei allgemein durch die Funktion $f(x_k, \varphi_k)$ beschrieben.

1. Explizites Euler-Verfahren: Aus Gl. (3.117) ergibt sich

$$\varphi(t_i) = \varphi(t_{i-1}) + \Delta_t f(t_{i-1}, \varphi(t_{i-1})). \quad (3.118)$$

Setzt man die Rechthandseite von Gl. (3.112), der Dahlquist Gleichung, ein, folgt mit $z = \Delta_t \lambda$

$$\varphi(t_i) = (1 + z) \varphi(t_{i-1}) := R(z) \varphi(t_{i-1}), \quad (3.119)$$

wobei die Stabilitätsfunktion durch $R(z)$ definiert wird. Diese beschreibt die Approximation von $\exp z$ (s. Gl. (3.116)) für die entsprechende Methode und gibt die Änderung von t_i nach t_{i-1} an [71]. Daher muss die numerische Lösung von $\varphi(t_i) = R(z)$ die Bedingung

$$\exp z - R(z) = \mathcal{O}(z^{p+1}) \quad (3.120)$$

erfüllen, wobei die Ordnung der Methode durch p gegeben ist. Unabhängig von $\operatorname{Re}(z)$ lässt sich zeigen, dass für das explizite Euler-Verfahren

$$\lim_{|z| \rightarrow \infty} |R(z)| = \infty \quad (3.121)$$

ist. Bezogen auf Gl. (3.115) deutet dieses Grenzverhalten daraufhin, dass die Methode nur für kleine Δ_t stabil sein kann.

2. Implizites Euler-Verfahren:

$$\varphi(t_i) = \varphi(t_{i-1}) + \Delta_t \lambda f(t_i, \varphi(t_i)). \quad (3.122)$$

Daraus folgt für die Stabilitätsfunktion

$$R(z) = \frac{1}{1 - z}, \quad (3.123)$$

die für $|z| \rightarrow \infty$ gegen Null konvergiert. In Bezug auf Gl. (3.115) kann ein stabiles Verhalten der Methode für alle $\Delta_t \in \mathbb{R}^+$ und $\lambda \in \mathbb{C}^-$ vorhergesagt werden.

Daraus lässt sich zusammenfassen, dass ein numerisches Verfahren stabil ist, wenn λ für $z = \Delta_x \lambda$ im Bereich von

$$S = \{z \in \mathbb{C}; |R(z)| \leq 1\} \quad (3.124)$$

liegt [57]. Aus Gl. (3.116) folgt $R(z) = \exp z$ und es lässt sich zeigen, dass für $z \in \mathbb{C}^-$ die Stabilitätsfunktion stetig abnimmt bzw. für $\operatorname{Re}(z) = 0$ konstant ist. Kann die Schrittweite $\Delta_x \in \mathbb{R}^+$ beliebig gewählt werden und Gl. (3.125) bleibt gewährleistet, wird das Verfahren als A-stabil bezeichnet [32, 31].

“A desirable property for a numerical method is that it preserves this stability property (of eq. 3.125).” [57]

Daraus folgt, dass eine allgemeine numerische Methode zur Lösung von Anfangswertproblemen die Bedingung

$$S \supseteq \mathbb{C} = \{z; \operatorname{Re}(z) \leq 0\} \quad (3.125)$$

erfüllen muss. Vergleicht man die beiden Euler-Verfahren lässt sich ableiten, dass die explizite Methode nur für $-2 \leq \operatorname{Re}(z) \leq 0$ die Bedingung Gl. (3.125) erfüllt. Somit ist

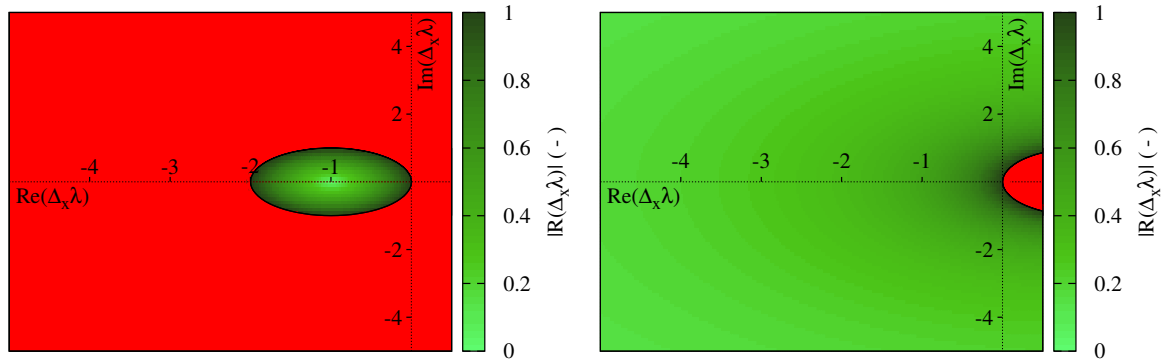


Abbildung 3.2 Stabilitätsbereich nach Gl. (3.125) für die explizite (links) und implizite (rechts) Euler-Methode.

diese Methode nicht A-stabil und hat nur einen sehr limitierten Bereich für die Wahl der Schrittweiten, der sich dann an den Grenzen proportional zu $1/\lambda$ verhält. Auf der linken Seite von Abb. 3.2 ist die stabile Domain der expliziten Methode (vgl. Gl. (3.119)) als Einheitskreis mit dem Zentrum bei $(-1, 0)$ als grüne Fläche dargestellt. Diese Schrittweitenbeschränkung der numerischen Integration von Anfangswertproblemen wie bei Gl. (3.112) beschreibt das Hauptproblem aller expliziten Methoden [71].

Im Gegensatz dazu erfüllt das implizite Euler-Verfahren, rechtes Schaubild von Abb. 3.2, die Gl. (3.124) bis auf den Einheitskreis bei $(1, 0)$ fast vollständig. Aus Gl. (3.123) lässt sich zeigen, dass $R(\infty) = 0$ ist. Die Methode wird daher als streng A-stabil bzw. auch als L-stabil bezeichnet.

Die strenge A-Stabilität erfüllt neben Gl. (3.125) die Nebenbedingung

$$\lim_{z \rightarrow \infty} |R(z)| < 1. \quad (3.126)$$

Die L-Stabilität beschreibt die Fähigkeit die transiente Phase schneller zu dämpfen als das ein A-stabiles Verfahren realisieren könnte [57]. D.h. die Nebenbedingung von Gl. (3.126) wird durch

$$\lim_{z \rightarrow \infty} |R(z)| = 0 \quad (3.127)$$

ersetzt und eine Konvergenz gegen Null gefordert. Damit gibt der Wert der Stabilitätsfunktion zusätzlich eine Information über den Dämpfungsgrad einer Methode.

Die Schrittweitenbeschränkung der impliziten Euler-Methoden wird nicht aufgrund der Stabilitätseigenschaften bestimmt, sondern unterliegt der physikalischen Grundlage des Problems oder der geforderten Genauigkeit [71]. Allerdings sind die numerischen Kosten und die Rechenzeit pro Zeitschritt wesentlich höher als für explizite Verfahren. Das trifft vor allem für nicht-lineare Differentialgleichungssysteme zu, die dann iterativ gelöst werden müssen [12].

3.5.1 Allgemeine Formulierung der Stabilitätsfunktion für Runge-Kutta Methoden

Für die in dieser Arbeit verwendeten Runge-Kutta-Verfahren, welche auch für die Rosenbrock-Methoden gilt, soll hier die allgemeine Ableitung der Stabilitätsfunktion ge-

zeigt werden. Die allgemeine Formulierung zur Berechnung der numerischen Approximation von $\varphi(t_i)$ lässt sich in Abhängigkeit der Argumente g_j durch

$$g_j = \varphi(t_{i-1}) + \Delta_t \sum_{k=1}^s a_{jk} f(g_k), \quad j = 1, 2, \dots, s \quad (3.128)$$

$$\varphi(t_i) = \varphi(t_{i-1}) + \Delta_t \sum_{j=1}^s b_j f(g_j) \quad (3.129)$$

berechnen (vgl. Gl. (3.49) in Abschnitt 3.3.1). Für das Anfangswertproblem aus Gl. (3.112) kann $f(t, \varphi)$ durch $\lambda\varphi$ ersetzt werden. Daraus erhält man für Gl. (3.128) mit $z = \Delta_t \lambda$

$$g_j = \varphi(t_{i-1}) + \Delta_t \lambda \sum_{k=1}^s a_{jk} g_k, \quad j = 1, 2, \dots, s \quad (3.130)$$

bzw. in vektorieller Schreibweise

$$(E - zA) \mathbf{g} = \varphi(t_{i-1}) \mathbf{1}, \quad (3.131)$$

wobei E die Einheitsmatrix und $\mathbf{1} = (1, \dots, 1)^T$ ist. Löst man Gl. (3.131) nach g_j bzw. \mathbf{g}

$$\mathbf{g} = (E - zA)^{-1} \varphi(t_{i-1}) \mathbf{1} \quad (3.132)$$

und setzt diese in Gl. (3.128) ein, erhält man eine allgemeine Formulierung von $R(z)$ für beliebige Runge-Kutta-Verfahren

$$\varphi(t_i) = \underbrace{\left(1 + z \mathbf{b}^T (E - zA)^{-1} \mathbf{1}\right)}_{R(z)} \varphi(t_{i-1}), \quad (3.133)$$

wobei \mathbf{b} und A die verfahrensspezifischen Koeffizienten sind [57]. Eine andere Formulierung von $R(z)$ für Runge-Kutta-Verfahren kann durch das Lösen des kombinierten Gleichungssystems aus Gl. (3.131) und Gl. (3.128)

$$\begin{pmatrix} E - zA & 0 \\ -z\mathbf{b}^T \mathbf{g} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{g} \\ \varphi(t_i) \end{pmatrix} = \varphi(t_{i-1}) \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.134)$$

mit der Cramer'schen Regel [29] durch

$$R(z) = \frac{\det(E - zA + z\mathbf{1}\mathbf{b}^T)}{\det(E - zA)} \quad (3.135)$$

gegeben werden [117].

3.5.2 Stabilitätsanalyse der expliziten Runge-Kutta Methoden

Liegt ein explizites Runge-Kutta-Verfahren vor, reduziert sich A zu einer singulären unteren Dreiecksmatrix, d.h. die Diagonale bleibt unbesetzt. Folglich kann mit Gl. (3.133) eine allgemeine Formulierung für $R(z)$ abgeleitet werden

$$\begin{aligned} R(z) = 1 + z \left(\sum_{j=1}^s b_j \right) + z^2 \left(\sum_{j=1}^s \sum_k b_j a_{jk} \right) + \\ \left(z^3 \sum_{j=1}^s \sum_{k,l} b_j a_{jk} a_{kl} \right) + \dots + \left(z^p \sum_{j=1}^s \sum_{k,l,\dots} b_j a_{jk} a_{kl} \dots \right) + \mathcal{O}(z^{p+1}) \end{aligned} \quad (3.136)$$

Die Gleichung vereinfacht sich zu

$$R(z) = 1 + z + \frac{1}{2!}z^2 + \frac{1}{3!}z^3 + \cdots + \frac{1}{p!}z^p + \mathcal{O}(z^{p+1}), \quad (3.137)$$

wenn $p = s$ ist. Die Stabilitätsgrenzen für die expliziten Verfahren sind in Abb. 3.3 dar-

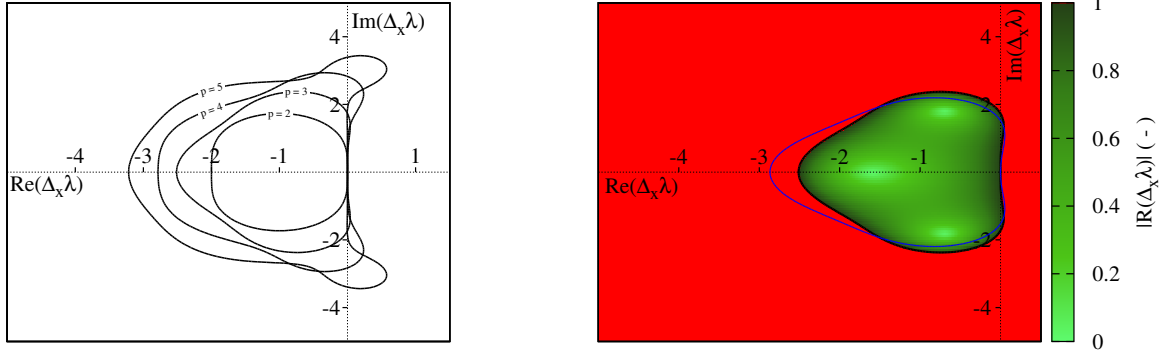


Abbildung 3.3 Links: Stabilitätsgrenzen expliziter Runge-Kutta-Verfahren bis 5. Ordnung; rechts: Stabilitätsbereich für das explizite Runge-Kutta-Verfahren von van der Houwen (2. Ordnung, 3 Schritte) und die Stabilitätsgrenze der Embedded-Formula (blaue Linie).

gestellt. Es zeigt sich, dass sich der Realteil für das Runge-Kutta-Verfahren mit $p = 2$ der Grenze in Richtung negativer Werte im Vergleich zur entsprechenden Euler-Methode nicht ändert und somit ein ähnliches Stabilitätsverhalten aufweist (vgl. hierzu explizite Euler Methode im linken Schaubild von Abb. 3.2). Das bedeutet, ist bei einem Anfangswertproblem der Eigenwert $\lambda \in \mathbb{R}^-$, lässt sich kein Vorteil bzgl. der Stabilität erschließen. Möglicherweise kann die höhere Ordnung eventuell einen Vorteil bzgl. der höheren Genauigkeit verschaffen, falls die betrachtete Differentialgleichung keine Steifigkeit aufweist und damit $|\lambda|$ relativ klein ausfällt. Somit wäre das Problem, wie das für die implizite Euler-Methode meistens der Fall ist, reglementiert durch die Physik oder die Genauigkeitsanforderung.

Erst die Runge-Kutta-Verfahren mit $p \geq 3$ bieten einen Zuwachs an Stabilität in Richtung negativer z . Der Stabilitätsbereich für die explizite Methode von van der Houwen ist auf der rechten Seite von Abb. 3.3 gezeigt. Es ist ein Verfahren von zweiter Ordnung mit einer erhöhten Stabilität, wie das für die Runge-Kutta-Methode bei $p = s = 3$ der Fall ist. Dies wird erreicht indem die Anzahl der Schritte erhöht ($s = 3$) wird und damit die Koeffizienten der Methode zusätzlich die Bedingung

$$\sum_{j=1}^s \sum_{k,l}^{j-1} b_j a_{jk} a_{kl} = \frac{1}{3!} \quad (3.138)$$

erfüllen. Dies entspricht dem Proportionalitätsfaktor des drittem Terms der rechten Seite von Gl. (3.137). Die Methode verhält sich im Bereich $-2.51 \leq \text{Re}(\Delta_x \lambda) \leq 0$ stabil. Mit der Ausdehnung zu imaginären Werten ergibt sich ein Stabilitätsbereich der einer Tropfenform ähnelt. Die weitere Erhöhung der Ordnung von expliziten Runge-Kutta-Verfahren bringt nur einen geringen Stabilitätswuchs in Richtung negativer Realwerte von z , das

durch die entsprechenden Grenzen im rechten Schaubild von Abb. 3.3 gezeigt ist. Erhöht man allerdings die Anzahl der Stufen bei gleichbleibender oder verringerter Ordnung kann durch geschickte Wahl der Koeffizienten, der Stabilitätsbereich erweitert werden (s.a. Abschnitt 3.3.5). Dies kann beispielhaft durch die Stabilitätsgrenze der Embedded-Formula (blaue Linie) in Abb. 3.3 gezeigt werden. Der Bereich, der durch die blaue Linie eingeschlossen wird, ist in Richtung negativem Realteil um ca. 0.5 Einheiten vergrößert, wenn die Ordnung um Eins verringert wird. Die Ausdehnung in Richtung imaginärer Werte verringert sich dabei nur minimal. Dieses Tatsache ist entscheidend für die Embedded-Formula, da sonst die eigentliche Methode durch das zweite Verfahren zur Bestimmung der Schrittweite limitiert wäre.

Die Stabilitätsbereiche der Verfahren von Runge und Heun sind in Abb. 3.4 gezeigt. Beide

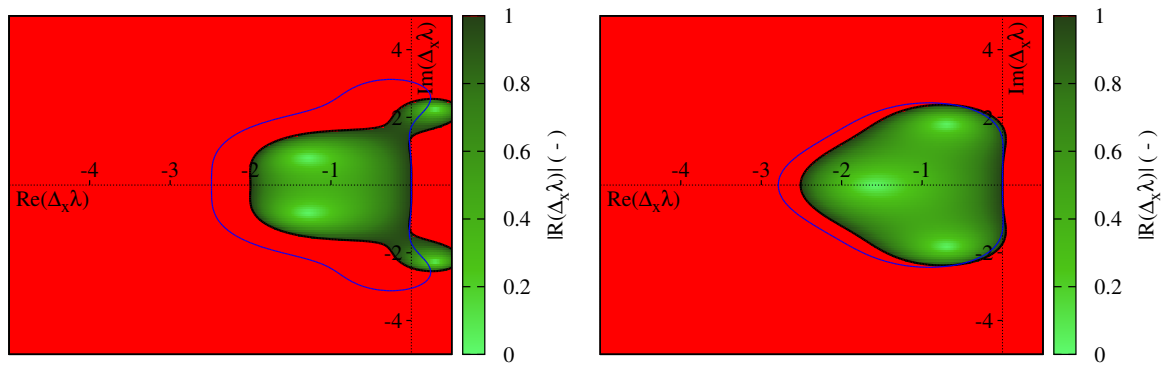


Abbildung 3.4 Stabilitätsbereich der expliziten Runge-Kutta Verfahren nach Runge (links) und Heun (rechts) und die Stabilitätsgrenzen der Embedded-Formula (blaue Linien)

Verfahren sind von dritter Ordnung haben aber eine unterschiedliche Anzahl von Schritten. Obwohl die Methode von Runge über einen zusätzlichen Euler Schritt verfügt, ist der Stabilitätsbereich in Richtung negativem Realteil kleiner als beim Verfahren von Heun, welches die gleichen Bedingungen wie für das oben beschriebene Verfahren erfüllt. Die Stabilitätsgrenze für imaginäre Werte verläuft für das vierstufige Verfahren fast parallel zum Realteil und schließt bei $Re(z) = -2.01$ ab. Die beiden Ausläufer zum positiven Realteil sind für die Integration der Transportgleichungen irrelevant, da der Realteil der Eigenwerte λ für das betrachteten Differentialgleichungssystem immer negativ ist und bieten daher keinen zusätzlichen Vorteil bzgl. der Stabilität. Die entsprechende Stabilitätsfunktion folgt direkt aus Gl. (3.136)

$$R_{\text{Runge}}(z) = 1 + z + \frac{1}{2}z^2 + \frac{1}{6}z^3 + \frac{1}{12}z^4 \quad (3.139)$$

während für die Methode von Heun Gl. (3.137) herangezogen werden kann. Die Stabilitätsgrenzen der Embedded-Formula sind jeweils als blaue Linien dargestellt und zeigen für beide Verfahren eine Erhöhung der Stabilität.

3.5.3 Stabilitätsanalyse der Rosenbrock-Methoden

Die Rosenbrock-Methoden werden in der Literatur als semi-implizite bzw. semi-explizite Verfahren bezeichnet, die sich von den singly-diagonally implicit Runge-Kutta (SDIRK)-

Methoden ableiten. Die Nomenklatur bezieht auf die Struktur der Koeffizienten-Matrix A , die bei diesen Methoden eine untere Dreiecksmatrix bildet [16], bei der zusätzlich zu den entsprechenden expliziten Methoden, die Diagonale vollständig besetzt ist. Damit ist A nicht mehr singulär und kann invertiert werden. Der Unterschied zu den diagonally-implicit Runge-Kutta (DIRK)-Methoden ist durch die Voraussetzung $(a_{ii}) = \gamma$ mit $i = 1, \dots, s$ gegeben. Die Stabilitätsfunktion für SDIRK-Methoden der vierten Ordnung kann durch folgende Reihe

$$R(z) = 1 + \frac{z}{(1 - z\gamma)} \left(\sum_{j=1}^s b_j \right) + \frac{z^2}{(1 - z\gamma)^2} \left(\sum_{j=1}^s \sum_{k \neq j} b_j a_{jk} \right) + \frac{z^3}{(1 - z\gamma)^3} \left(\sum_{j=1}^s \sum_{k, l \neq j} b_j a_{jk} a_{kl} \right) + \frac{z^4}{(1 - z\gamma)^4} \left(\sum_{j=1}^s \sum_{k, l, m \neq j} b_j a_{jk} a_{kl} a_{lm} \right) \quad (3.140)$$

geschrieben werden, die sich aus Gl. (3.133) bzw. Gl. (3.135) ableiten lässt. Die Stabilitätsfunktion des impliziten Euler-Verfahrens, die in Gl. (3.123) gegeben ist, kann ebenfalls auf Gl. (3.140) zurückgeführt werden, wenn γ auf Eins gesetzt wird und $p = 1$ ist. Der Stabilitätsbereich unterscheidet sich deutlich von den expliziten Verfahren und hängt sehr stark von deren Koeffizienten ab. In Abb. 3.5 sind zwei vierstufige Verfahren von Veldhuizen dargestellt [137]. Die Methode im linken Schaubild der Abbildung ist streng

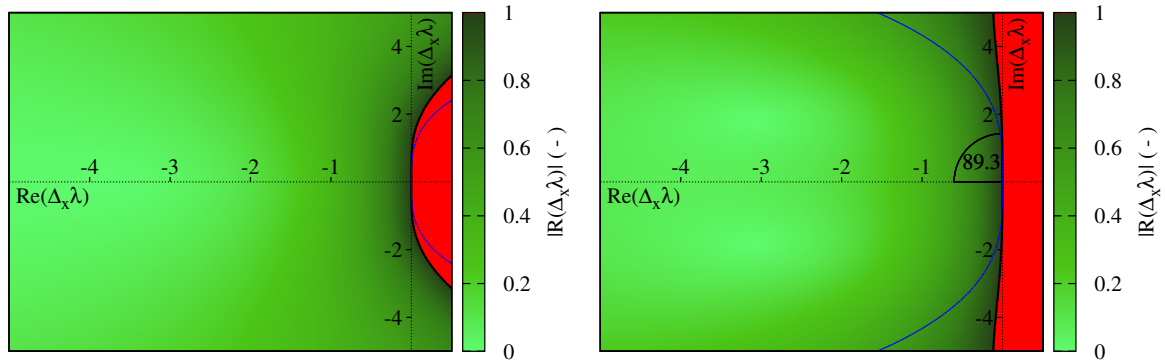


Abbildung 3.5 Zwei Rosenbrock-Verfahren von Veldhuizen ($p = 4$) [137]. Links: A-stabil; rechts: $A((\alpha))$ -stabil mit $\alpha = 89.5^\circ$. Die Stabilitätsgrenzen der entsprechenden Embedded-Formula sind durch die blauen Linien dargestellt.

A-stabil und konvergiert für $|z| \rightarrow \infty$ gegen 0.33, d.h. die Nebenbedingung von Gl. (3.126) wird erfüllt. Hingegen ist die Methode der rechten Seite in der Abbildung zwar nicht A-stabil, jedoch konvergiert diese für $|z| \rightarrow \infty$ gegen 0.24 und kommt somit näher an Gl. (3.127) heran. Streng genommen erfüllt der Stabilitätsbereich der zweiten Methode zwar nicht die Gl. (3.125), zeigt allerdings für große Werte von z ein analoges Verhalten wie ein A-stabiles Verfahren. Wird die Bedingung von Gl. (3.125) für den Bereich

$$S_\alpha = \{z \in \mathbb{C}^-; |\arg(z)| < \alpha; z \neq 0\} \quad \forall 0 < \alpha < 90^\circ \quad (3.141)$$

erfüllt [57], kann die Methode als $A(\alpha)$ -stabil bezeichnet werden. Das Argument einer komplexen Zahl $\arg(z)$ ist der Winkel zwischen der Achse des Realteils und dem Vektor

$(\operatorname{Im}(z), \operatorname{Re}(z))^T$. Dies entspricht dem inversen Tangens des Quotienten aus Imaginär- und Realteil. D.h. die Methode erfüllt, im Sektor der durch α aufgespannt wird, das Stabilitätskriterium der Gl. (3.124). Sind die Eigenwerte $\lambda \in \mathbb{R}^-$, würde die $A(\alpha)$ -stabile Methode von Abb. 3.5 keiner zusätzlichen Einschränkung bzgl. der Stabilität in Bezug auf die Wahl der Schrittweite unterliegen. Das bessere Konvergenzverhalten von $R(z)$ der zweiten Methode von Abb. 3.5 würde eine bessere Dämpfung von möglichen Oszillationen beim Lösen von steifen Differentialgleichungen vermuten lassen.

Um beide Verfahren bzgl. ihrer Fehlergenauigkeit in Bezug auf Gl. (3.113) zu beurteilen, kann Gl. (3.120) herangezogen werden. Durch die Zerlegung der Stabilitätsfunktion in einen Multiplikator $P(z)$ und einen Quotienten $Q(z)$ erhält man

$$\exp z Q(z) = P(z) + C_{\text{err}} z^p + \mathcal{O}(z^{p+1}), \quad (3.142)$$

wobei C_{err} die Fehlerkonstante ist und p muss $\geq s$ sein [57]. Durch die Reihenentwicklung von $\exp z$ bis zum p -ten Summanden folgt aus Gl. (3.140) mit $Q(z) = (1 - \gamma z)^s$ für

$$P(z) = (-1)^s \sum_{j=0}^s (\gamma z)^j \cdot L_s^{s-j} \left(\frac{1}{\gamma} \right), \quad (3.143)$$

wobei L_s die Laguerre-Polynome der s -ten Ordnung sind und $L_s^{(k)}$ für die entsprechende k -te Ableitung steht [73]. Die Fehlerkonstante ist durch

$$C_{\text{err}} = \frac{\gamma^s (-1)^{s+1}}{s+1} L_{s+1}^{(1)} \left(\frac{1}{\gamma} \right) \quad (3.144)$$

definiert [95, 57].

Die Stabilitätsbereiche können durch die Nullstellenbestimmung der Differenz zwischen $Q(iy)$ und $P(iy)$ mit $y = \operatorname{Im}(z)$, den sogenannten E -Polynome, berechnet werden [94]. Eine Voraussetzung für Gl. (3.124) ist

$$|R(iy)| \leq 1 \quad \forall y \in \mathbb{R}, \quad (3.145)$$

d.h. Stabilität auf der kompletten imaginären Achse (I-Stabilität). Daraus folgt für die E -Polynome

$$E(y) = Q(iy) Q(-iy) - P(iy) P(-iy), \quad (3.146)$$

wobei $\gamma > 0$ und $E(y) \geq 0$ sein muss. Eine explizite Form kann mit Gl. (3.143) und $p \geq s$ durch

$$E(y) = \left(1 - L_s \left(\frac{1}{\gamma} \right)^2 \right) (\gamma y)^{2s} - 2 \sum_{j=0}^{s-1} (-1)^{s+j} (\gamma y)^{2j} \int_0^{1/\gamma} L_s(x) L_s^{(2s-2j+1)}(x) dx \quad (3.147)$$

gegeben werden, wobei $j = \left(\frac{p+2}{2} \right)$ ist. Das Integral folgt aus der partiellen Integration der Doppelsumme von $P(iy)$ und $P(-iy)$ in Gl. (3.146) [57]. Für die im linken Schaubild von

Abb. 3.6 gezeigten Verfahren erhält man

$$E(y) = y^6 \underbrace{\left(\frac{1}{72} - \frac{1}{3}\gamma + \frac{17}{6}\gamma^2 - \frac{32}{3}\gamma^3 + 17\gamma^4 - 8\gamma^5 \right)}_{E_y^1} + y^8 \underbrace{\left(-\frac{1}{576} + \frac{1}{18}\gamma - \frac{25}{36}\gamma^2 + \frac{13}{3}\gamma^3 - \frac{173}{12}\gamma^4 + \frac{76}{3}\gamma^5 - 22\gamma^6 + 8\gamma^7 \right)}_{E_y^2}. \quad (3.148)$$

Die Verfahren verhalten sich A-stabil, wenn $E_y^1 \geq 0$ und $E_y^2 \geq 0$ sind. Was in Gl. (3.148) für den Bereich $0.3 \leq \gamma \leq 1.0686$ gegeben ist [16]. Dabei ist die maximal erreichbare Ordnung für eine SDIRK-Methode auf $p = s + 1$ limitiert[94]. Das bedeutet, dass $|C_{\text{err}}|$

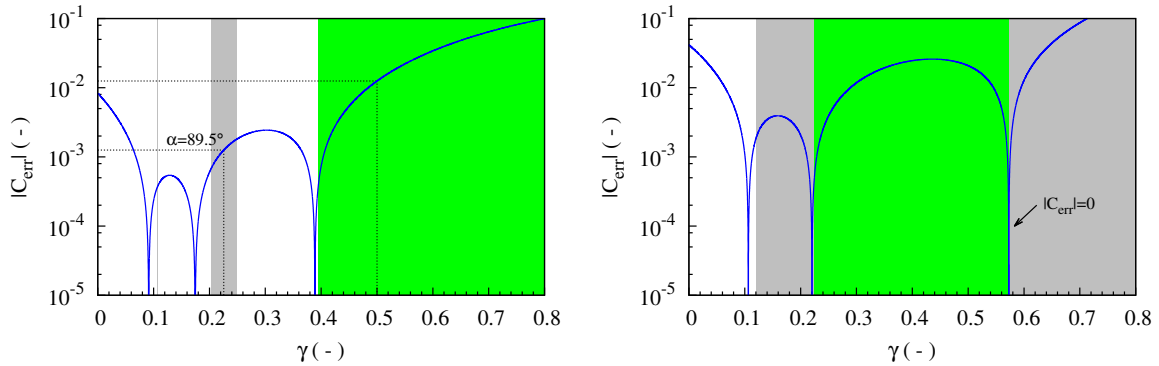


Abbildung 3.6 Verhalten der A- bzw. L-Stabilität (grün) und $A(\alpha)$ -Stabilität (grau), sowie der Fehlerkonstante (blaue Linie) einer vierstufigen Rosenbrock-Methode in Abhängigkeit von γ . Links: Für die Verfahren von Abb. 3.5 (gestrichelte Linien); rechts: für eine L-stabile Methode (Pfeil) [57].

gleich Null sein muss, das geht aus dem Abbruchkriterium von Gl. (3.142) hervor. Das linke Schaubild von Abb. 3.6 zeigt das Verhalten der A-Stabilität einer vierstufigen SDIRK bzw. Rosenbrock-Methode in Abhängigkeit von γ . Es ist zu erkennen, dass der Absolutwert der Fehlerkonstante im A-stabilen Bereich immer größer Null bleibt, d.h. es ist nicht möglich ein vierstufiges Rosenbrock-Verfahren mit fünfter Ordnung zu realisieren, welches Gl. (3.124) erfüllt [73, 57, 16]. Das Verfahren von Veldhuizen mit dem winkelabhängigen A-Stabilitätsbereich ($\alpha = 89.5^\circ$) weist eine um den Faktor 10 geringere Fehlerkonstante im Vergleich zur streng A-stabilen Methode auf (gestrichelte Linie).
Entspricht die letzte Stufe einer Rosenbrock Methode

$$a_{sj} = b_j \quad \text{mit } j = 1, \dots, s, \quad (3.149)$$

der endgültigen Lösung von φ_{i+1} , wird die Bedingung für L-Stabilität Gl. (3.127) erfüllt [57]. Das bedeutet, dass der letzte Koeffizient von $P(z)$ in Gl. (3.143) gleich Null ist und die maximal mögliche Ordnung reduziert sich für SDIRK-Methoden auf s .

$$P(z) = (-1)^s (\gamma z)^j \cdot \sum_{j=0}^{s-1} L_s^{(s-j)} \left(\frac{1}{\gamma} \right) \quad (3.150)$$

$$C_{\text{err}} = (-1)^s \gamma^s \cdot L_s \left(\frac{1}{\gamma} \right). \quad (3.151)$$

Folglich kann das E-Polynom einer vierstufigen und L-stabilen Rosenbrock Methode mittels Gl. (3.146) durch

$$E(y) = y^4 \left(\frac{1}{12} - \frac{4}{3}\gamma + 6\gamma^2 - 8\gamma^3 + 2\gamma^4 \right) + y^6 \left(-\frac{1}{36} + \frac{2}{3}\gamma - 6\gamma^2 + \frac{76}{3}\gamma^3 - 53\gamma^4 + 48\gamma^5 - 12\gamma^6 \right) + (\gamma y)^8. \quad (3.152)$$

berechnet werden. Das Verhalten der Fehlerkonstante und der Bereich der L-Stabilität sind im rechten Schaubild von Abb. 3.6 gezeigt. Letzter ist für $0.22365 \geq \gamma \geq 0.57281$ beschränkt. Die einzige Nullstelle der Fehlerkonstante in diesem Bereich ist bei $\gamma = 0.57281$, d.h. es existiert genau ein L-stabiles Verfahren mit vierter Ordnung bei $s = 4$. Der letzte Term in Gl. (3.152) ist dafür verantwortlich, dass das E-Polynom für große Werte von y immer größer Null sein wird. Daraus folgt, dass ein Verfahren für beliebige γ immer $A(\alpha)$ -stabil sein wird.

Das E-Polynom eignet sich auch zur Bestimmung der $A(\alpha)$ -Stabilität. Dies kann beispielsweise durch Gl. (3.148) gezeigt werden. Sind die Terme $E_y^1 < 0$ und $E_y^2 \geq 0$, bleibt die Bedingung der Stabilitätsfunktion $R(z) \leq 1$ weiterhin für große Werte von y erfüllt, da y^6 wesentlich kleiner als y^8 sein wird [73]. Die analytische Lösung von Gl. (3.147) kann durch die Grenzwertbestimmung des Laguerre-Polynoms

$$\lim_{z \rightarrow \infty} = L_s \left(\frac{1}{\gamma} \right) \leq 1 \quad (3.153)$$

berechnet werden. Somit kann der winkelabhängige Sektor S_α für ein vierstufiges Rosenbrock-Verfahren bzgl. Gl. (3.148) in den Intervallen $0.10567 \leq \gamma \leq 0.10727$, $0.20385 \leq \gamma \leq 0.25$ und $0.39434 \leq \gamma < \infty$ bestimmt werden [73]. Eine Aussage über den Winkel kann jedoch für die einzelne Intervalle nicht gegeben werden. Das bedeutet, dass die Methode einen sehr kleinen Stabilitätsbereich besitzen könnte. Da in der Regel die Eigenwerte $\lambda \in \mathbb{C}$ sind, sollte $\alpha \approx 90^\circ$ sein.

Das Konvergenzverhalten des E-Polynoms bedingt den Winkel α der Methode, d.h. konvergiert das E-Polynom sehr langsam, führt das zu sehr kleinen Öffnungswinkel des stabilen Bereichs eines Verfahrens. Die Beziehung zwischen α und $E(y)$ kann formuliert werden, indem die Argumente von Q und P in Gl. (3.146) durch $(iy - \text{Re}(z))$ bzw. $y(-iy - \text{Re}(z))$ ersetzt werden. Der Realteil von z kann durch die winkelabhängige Beziehung des Arguments von komplexen Zahlen in Gl. (3.141) durch $\text{Re}(z) = \frac{y}{\tan \alpha}$ ersetzt werden. Um das Stabilitätskriterium Gl. (3.141) bzw. Gl. (3.145) für eine $A(\alpha)$ -stabile Methode mit einem fest vorgegeben Öffnungswinkel zu erfüllen, muss $E(y \cdot \tan^{-1} \alpha)$ für alle $y \in \mathbb{R}$ immer größer Null sein. In Abb. 3.7 ist ein Ausschnitt des E-Polynoms von Gl. (3.152) für $\alpha \geq 89^\circ$ gezeigt. Die Intervalle $0.11986 \leq \gamma < 0.22365$ und $0.57281 < \gamma < \infty$ erfüllen die Bedingung von Gl. (3.145). Diese sind im rechten Schaubild von Abb. 3.6 als hell graue Fläche markiert. Nimmt man das gleiche Kriterium für das E-Polynom von Gl. (3.148) (linkes Schaubild in Abb. 3.6) an, würde der sehr schmale Bereich bei $\gamma \approx 0.1$ vollständig verschwinden, wobei sich die obere Grenze des zweiten Bereichs minimal auf 0.24896 verringern würde.

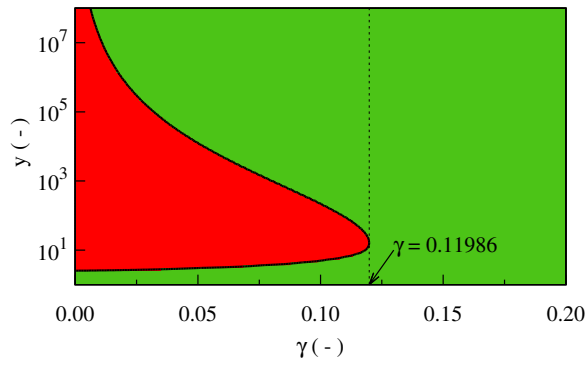


Abbildung 3.7 E-Polynom in Abhängigkeit von γ und y für $\alpha = 89^\circ$, wobei die grüne Fläche die Gl. (3.145) durch $E \geq 0$ erfüllt.

3.5.3.1 Zusammenfassung der drei Rosenbrock-Methoden mit unterschiedlichem Stabilitätsverhalten

Die drei beschriebenen Klassen von Rosenbrock-Methoden werden in Abb. 3.8 bzgl. ihres Stabilitätsverhaltens miteinander verglichen. Die L-stabile Methode sollte wegen

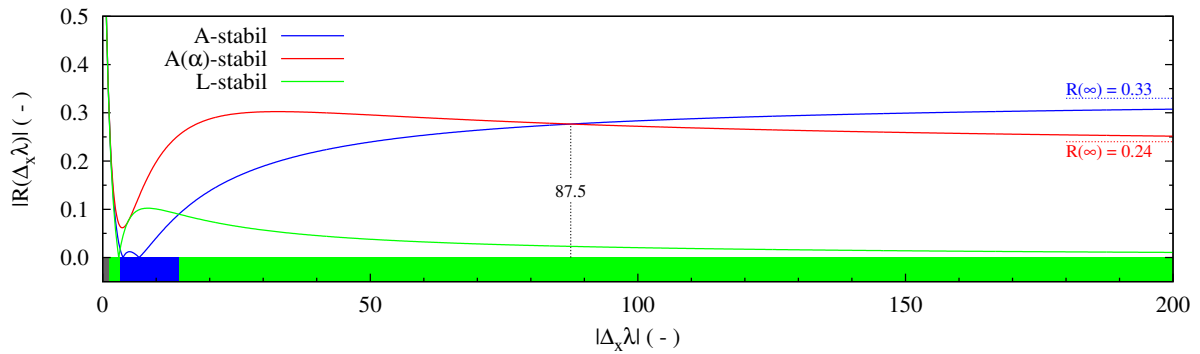


Abbildung 3.8 Stabilitätsfunktion der drei Rosenbrock Verfahren in Abhängigkeit von $\Delta_t \lambda \in \mathbb{R}^-$. Der farbige Balken beschreibt die bestmögliche Wahl einer Methode bzgl. ihrer Dämpfungseigenschaften.

Gl. (3.127) die beste Dämpfungseigenschaften besitzen, außerdem hat sie die kleinste Fehlerkonstante. Vergleicht man allerdings den Verlauf von $|R(z)|$ mit dem A-stabilen Verfahren von Veldhuizen, kann man erkennen, dass für $3.26 \leq z \leq 14.24$ die letztere Methode wesentlich kleinere Werte liefert. Damit wäre für diesen Bereich das A-stabile Verfahren bzgl. der Dämpfungseigenschaften die bessere Wahl. Das $A(\alpha)$ -stabile Verfahren lässt diesen Vorteil im Vergleich zur A-stabilen Methode erst bei $z = 87.5$ erkennen, unterliegt aber hierbei dem L-stabilen Verfahren. Letztere besitzt im gesamten Bereich von $|z|$ eine bessere Dämpfung als das winkelabhängige Verfahren. Aufgrund der besseren Dämpfungseigenschaften bei kleinen Werten von $|z|$ wird die A-stabile Methode in FASTEST bevorzugt. Die Fehlerkonstante liegt in der Größenordnung von $\mathcal{O}(10^{-2})$ und hat damit den größten Wert im Vergleich zu den anderen beiden Verfahren. Allerdings werden überwiegend physikalische Eigenschaften die Beschränkung der Schrittweite und somit die Stabilität die Integrationsmethode für das Differentialgleichungssystem beeinflussen. Die

Genauigkeitsanforderungen werden erst bei großen Werte von Δ_t von Bedeutung sein, folglich würde dann das L-stabile Verfahren die bessere Wahl sein.

3.6 Anwendung der Verfahren auf steife Differentialgleichungen

Die Steifigkeit wird oft in Verbindung mit unterschiedlichen Zeitskalierungen gebracht und ist daher eher qualitativ verstanden [3]. Ein typisches Beispiel bilden Verbrennungsreaktionen, die durch komplexe Reaktionsmechanismen abgebildet werden. Im Vergleich zur Gesamtzeit der Reaktionen werden manche Radikale viel schneller gebildet und abgebaut als die Hauptspezies (s. Abschnitt 3.6.2). Ein weiteres Beispiel für Steifigkeit sind Diffusionsterme der Transportgleichungen, im Besonderen, wenn das Differentialgleichungssystem groß ist [57].

Die numerische Integration von steifen Differentialgleichungssystemen mit expliziten Methoden werden durch deren begrenzten Stabilität sehr rechenintensiv. Das bedeutet, dass die Schrittweite der entsprechenden Methode soweit verringert bzw. angepasst werden muss, dass für das Verfahren die benötigte Stabilität gegeben ist und numerisch bedingte Oszillationen der betrachtenden Größe unterbunden werden. Das heißt, dass die Integrationsverfahren durch die Stabilitätsbedingungen und nicht durch die Genauigkeitsanforderungen bestimmt werden.

3.6.1 Generische Differentialgleichung

Curtiss und Hirschfelder [30] beschreiben die Steifigkeit anhand folgender eindimensionaler, linearer Differentialgleichung erster Ordnung

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{(\varphi - G(t))}{a(t, \varphi)}. \quad (3.154)$$

Die Rechthandseite ist eine Funktion von t und φ mit der Nullstelle $\varphi = G(t)$, wobei a ein Parameter darstellt, der selbst von t und φ abhängen soll. Die Differentialgleichung Gl. (3.154) wird als steif betrachtet, wenn das Intervall Δ_t der numerischen Integration so gewählt wird, dass

1. der Parameter a

$$\left| \frac{a(t, \varphi)}{\Delta_t} \right| \ll 1, \quad (3.155)$$

2. die Änderung von $G(t)$ sich “well-behaved” gibt, d.h.

$$\left| \frac{dG(t)}{dt} \right| \ll \left| \frac{d \exp\left(\frac{t}{a(t, \varphi)}\right)}{dt} \right|. \quad (3.156)$$

Die analytische Lösung von linearen Differentialgleichungen der Form

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + p(t)\varphi = q(t) \quad (3.157)$$

kann durch die folgende Integralgleichung gelöst werden [12]

$$\varphi(t) = \exp\left(-\int p(t)dt\right) \left[\int q(t) \exp\left(\int p(t)dt\right) dt + C\right]. \quad (3.158)$$

Das unbestimmte Integral in Gl. (3.158) kann durch das bestimmte Integral in den Grenzen t_0 und t ($\varphi(t_0) = 0$) ersetzt werden und es folgt

$$\varphi(t) = \varphi_1(t) + \varphi(t_0) \exp\left(-\int_{t_0}^t p(t)dt\right). \quad (3.159)$$

Dabei ist $\varphi_1(t)$ die partikuläre Lösung der Differentialgleichung von Gl. (3.157). Die schrittweise Approximation nach Picard [12] ergibt für die Lösung von Differentialgleichungen

$$\varphi_1(t) = \sum_{k=0}^{\infty} a(t) \frac{D^k G(t)}{Dt^k}, \quad (3.160)$$

wenn $a(t, \varphi)$ nicht explizit bzw. nur sehr schwach von φ abhängt und $\varphi(t_0) = 0$ ist [30]. Daraus folgt für Gl. (3.154)

$$\varphi_1^{[0]}(t) = G(t) = t^2 \quad (3.161)$$

$$\varphi_1^{[1]}(t) = G(t) + a(t) \frac{dt^2}{dt} = t^2 + 2a(t) \cdot t \quad (3.162)$$

$$\varphi_1^{[2]}(t) = t^2 + 2a(t) \cdot t + 2(a(t))^2 + a(t) \cdot t \left(\frac{da(t)}{dt}\right) \quad (3.163)$$

...

Die Reihe konvergiert für $k \geq 2$, wenn der Parameter $a(t)$ konstant ist. Die Lösungskurven von Gl. (3.154) sind in Abb. 3.9 für $a(t, \varphi) = -0.2$ und $G(t) = t^2$ gezeigt. Die partikuläre

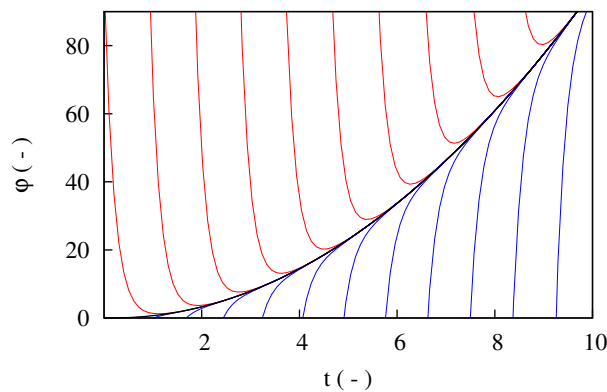


Abbildung 3.9 Lösungskurven von Gl. (3.154) mit obigen Parametern für Integrationskonstanten $\varphi(t_0) > 0$ und $\varphi(t_0) < 0$.

Lösung $\varphi_1(t_0)$ ist in der Abbildung als schwarze Linie dargestellt, die durch

$$\varphi_1(t) = t^2 + 0.4t + 0.08 \quad (3.164)$$

beschrieben ist. Man erkennt, dass diese Lösungskurve aber auch durch alle anderen Lösungen von Gl. (3.154) ($\varphi(t_0) \neq 0$) erreicht wird. Allerdings ist der transiente Verlauf von $\varphi(t)$ für $\varphi(t_0) \neq 0$ (vgl. Gl. (3.160)) sehr steil. Bei relativ kleinen Werten von t ist die Steigung, $d\varphi/dt$ stark positiv (blaue Linien), wenn $\varphi(t_0) < 0$ ist. Während für $\varphi(t_0) > 0$ die Steigung stark negativ wird (rote Linien). D.h., dass sich die Lösung von $\varphi_1(t)$ sehr schnell in die positive bzw. negative Richtung für kleine Variationen von t ändern kann. Dies kann als rein qualitative und geometrische Interpretation der Steifigkeit von Gl. (3.154) verstanden werden.

Anwendung der numerischen Verfahren auf die Differentialgleichung Gl. (3.154)

Die numerische Integration von Gl. (3.154) ist in Abb. 3.10 gegeben, wobei eine beliebige Anfangsbedingung $\varphi(t_0 = 5) = 50$ gewählt wurde. Es wurden zwei impliziten und zwei expliziten Methoden verwendet. In den ersten beiden Reihen der Abbildung sind die beiden Euler-Verfahren dargestellt. Während in den unteren Reihen auf eine Rosenbrock-Methode von vierter Ordnung (L-stabil) und ein voll-explizites Runge-Kutta-Verfahren von zweiter Ordnung (RK2-3) zurückgegriffen wurde [57, 67]. Die Lösung $\varphi(t)$ kann aus Gl. (3.158) in Abhängigkeit von $\varphi_1(t)$ berechnet werden und ist als graue Linie dargestellt

$$\varphi(t) = \varphi_1(t) + \exp\left(\frac{\Delta_t}{a}\right) (\varphi(t_0) - \varphi_1(t_0)). \quad (3.165)$$

Während die partikuläre Lösung $\varphi_1(t)$ von Gl. (3.164) als schwarze Linie gegeben ist.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die impliziten Methoden gegenüber den expliziten Methoden auch bei größeren Schrittweiten wesentliche Vorteile in ihrer Stabilität aufweisen. Die Schrittweiten der expliziten Verfahren sind so gewählt, dass die Stabilitätsgrenzen knapp eingehalten werden bzw. genau dem Grenzwert entsprechen.

Die beiden impliziten Verfahren unterscheiden sich ausschließlich in Ihrer Genauigkeit. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Rosenbrock Methode genauere Ergebnisse berechnet als die Euler Methode. Dieses Verhalten ist auf Gl. (3.48) zurückzuführen, da der Abbruchfehler von numerischen Verfahren in der Größenordnung $\mathcal{O}(\Delta_t^{p+1})$ liegt. In der Regel sind die Werte der Schrittweiten wesentlich kleiner als Eins, sodass die Ordnung des Verfahrens ein entscheidender Faktor zur Bestimmung der benötigten Schrittweiten in Abhängigkeit der geforderten Genauigkeit liefert. Für die in diesem Beispiel gezeigten Schrittweiten ist die numerische Lösung der Rosenbrock Methode schon nach einem Integrationsschritt der exakten Lösung $\varphi(t)$ sehr nahe. Das Euler Verfahren liefert erst bei $t \geq 7$ vergleichbare Ergebnisse, was im Falle der kleineren Schrittweite vier weiteren Integrationsschritte bedarf. Wird eine bestimmte Genauigkeit zur Integration der Differentialgleichung gefordert, sind vor allem zu Beginn wesentlich mehr Iterationsschritte nötig. Damit wird das Problem der Euler Methode ersichtlich, die wegen der einfachen Ordnung des Verfahrens einer Limitierung der Schrittweite unterliegt.

Die expliziten Verfahren zeigen, je nach Wahl der Schrittweite, Oszillationen, die, wenn Δ_t außerhalb des Stabilitätsbereiches liegt, zur Divergenz der Methode führen. Wie schon in Abschnitt 3.5 gezeigt, ist der Maximalwert des Betrags der Eigenwerte λ des Differentialgleichungssystems für die Bestimmung der Schrittweite verantwortlich. Die Stabilitäts-

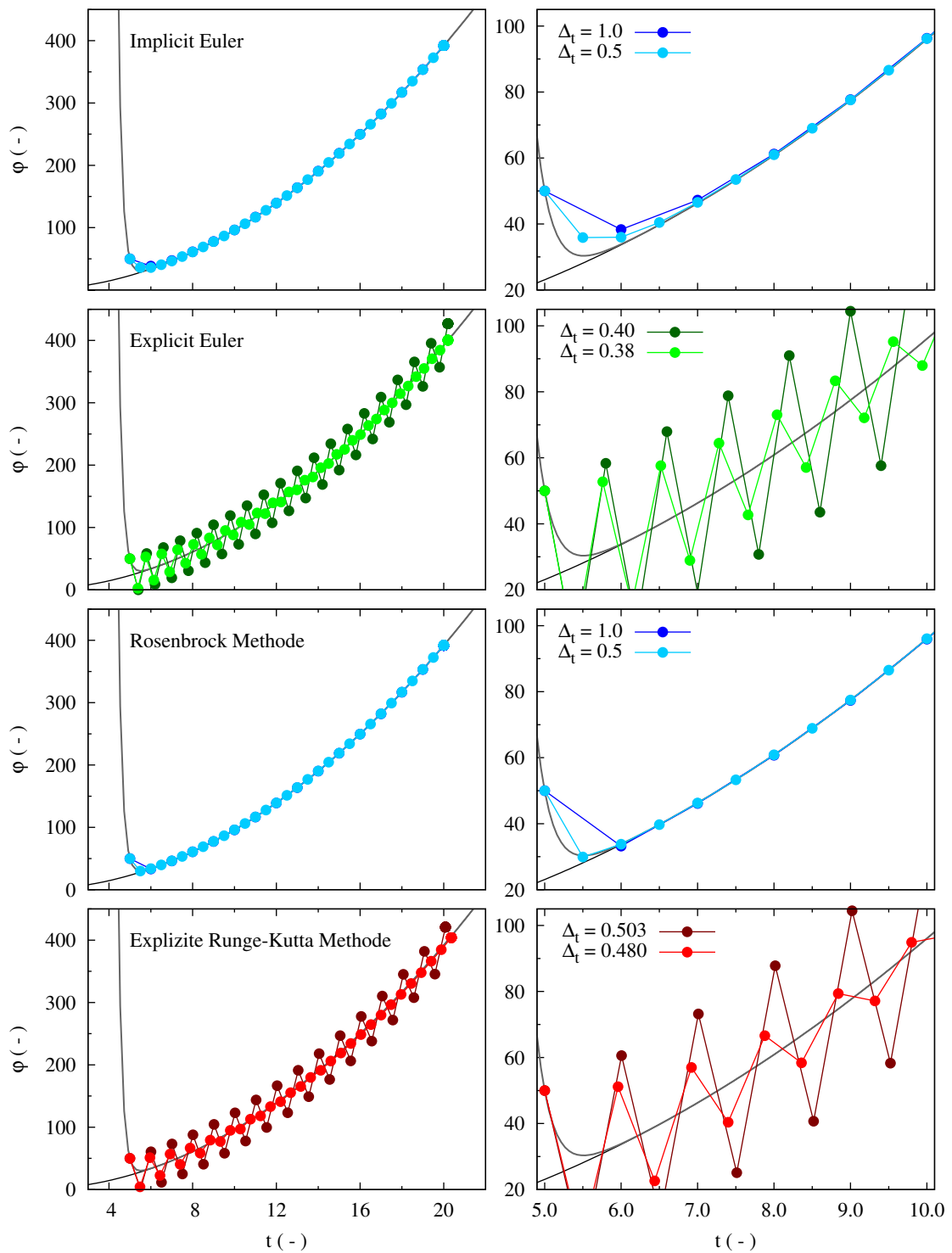


Abbildung 3.10 Numerische Integration von Gl. (3.154) für $a(t, \varphi) = -0.2$ und $G(t) = t^2$ mit vier unterschiedlichen Methoden: Verfahren 1.Ordnung (oben) und 4./2. Ordnung (unten)

funktionen der expliziten Euler-Methode bzw. dem RK2-3-Verfahren ([56, 57, 67]) sind

durch

$$R(z) = 1 + z \quad \text{bzw.} \quad R(z) = 1 + z + \frac{1}{2}z^2 + \frac{1}{6}z^3 \quad (3.166)$$

gegeben. Daraus lässt sich der Wertebereich von Δ_t durch

$$0 \leq \Delta_t \leq -\frac{2}{\lambda} \quad \text{bzw.} \quad 0 \leq \Delta_t \leq -\frac{2.513}{\lambda} \quad (3.167)$$

bestimmen, wobei der Eigenwert von Gl. (3.154) im realen Zahlenbereich bei $\lambda = -5$ liegt. Wenn die Schrittweite so gewählt wird, dass Δ_t der oberen Stabilitätsgrenze entspricht, oszilliert die Lösung mit konstanter Amplitude um $\varphi(t)$. Dies ist in Abb. 3.10 durch die dunkelgrüne bzw. dunkelrote Linie gezeigt. Wird die Schrittweite leicht verringert, nähert sich die numerische Lösung mit zunehmendem t der exakten Lösung an. Des

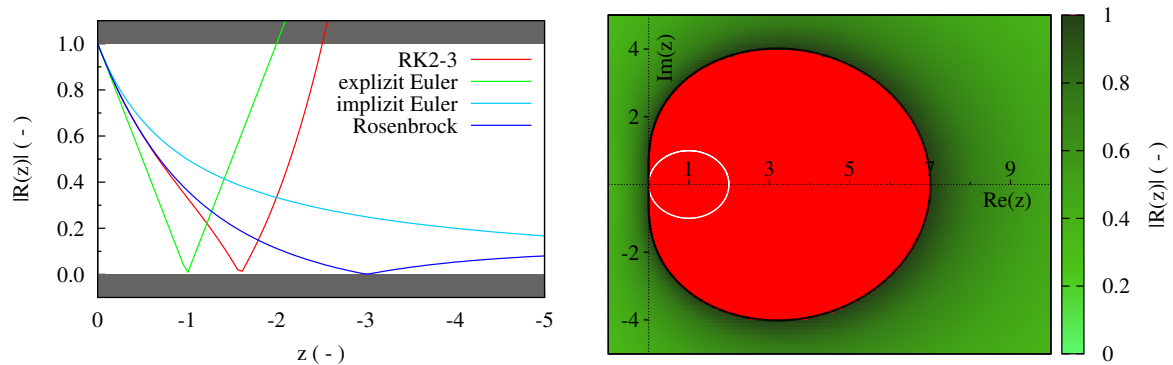


Abbildung 3.11 Links: $R(z)$ in Abhängigkeit von z für die Integrationsverfahren aus Abb. 3.10; rechts: Stabilitätsbereich der L-stabilen Methode in Richtung positiver $\text{Re}(z)$. Die weiße Linie entspricht der Stabilitätsgrenze der impliziten Euler Methode

weiteren lässt sich zeigen, dass die Dämpfung der numerisch bedingten Oszillationen bei der RK2-3-Methode stärker ausgeprägt ist als das beim Euler Verfahren der Fall ist. In der Vergrößerung von Abb. 3.10 lässt sich zeigen, dass sich ab $t \geq 8$ die Amplituden um mehr als die Hälfte reduziert haben (rote Linie), während für die Euler Methode diese Tatsache erst ab $t \geq 10$ zu beobachten ist (grüne Linie). Dieses Verhalten lässt sich auf Gl. (3.137) zurückführen, was direkt mit der Ordnung der Methode in Verbindung gebracht werden kann.

Im linken Schaubild von Abb. 3.11 ist der Stabilitätsbereich aller Methoden in Abhängigkeit von z gezeigt. Der Imaginärteil von Gl. (3.166) entfällt aufgrund der Tatsache, dass der Eigenwert $\lambda \in \mathbb{R}$ von Gl. (3.154) ist.

Die impliziten Methoden zeigen für fallende Werte von z ein konvergentes Verhalten und liegen weit unterhalb der Stabilitätsgrenze. Das Rosenbrock-Verfahren besitzt bei $\Delta_t \lambda = 3$ ein Minimum, was einem Δ_t von 0.6 entsprechen würde. Sowohl die Euler-Methode als auch das Rosenbrock Verfahren konvergieren für $z \rightarrow -\infty$ gegen Null. Beide Verfahren zeigen für kleine Δ_t größere Werte für $|R(z)|$, erfüllen jedoch immer noch die Bedingung von $|R(z)| \leq 1$. Der Rosenbrock ist für dieses Beispiel aufgrund seiner höheren Ordnung und der "besseren" Stabilität für realistische Schrittweiten in Bezug auf die Genauigkeit die Methode der Wahl.

Die expliziten Methoden besitzen nur einen sehr begrenzten Stabilitätsbereich. Die Euler-Methode verhält sich proportional linear zwischen Stabilität und Schrittweite, das folgt direkt aus Gl. (3.166). Analog ist die Nichtlinearität der RK2-3 in diesem Zusammenhang gegeben.

Wäre $a(t) = 0.2$ und damit $\lambda = 5$, wäre die numerische Lösung von Gl. (3.154) mit der impliziten Euler-Methode besser durchführbar, da diese auch große Teile der positiven Halbebene des Stabilitätsbereichs Gl. (3.124) erfüllt (s. rechtes Schaubild von Abb. 3.2). Der Kreis, der den instabilen Bereich der Euler-Methode beschreibt, ist bei dem L-stabilen Rosenbrock-Verfahren wesentlich größer. Dieser ist im rechten Schaubild von Abb. 3.11 durch den roten Bereich gezeigt, der bei $\Delta_t \lambda \approx 7$ endet. Die Stabilitätsgrenze der impliziten Euler Methode ist durch die weiße Linie gekennzeichnet. Damit wäre das Verfahren erst bei Schrittweiten $\Delta_t \geq 1.4$ wieder stabil. Mit $\Delta_t > 1$ folgt für den Abbruchfehler $\mathcal{O}(\Delta_t^5) \gg \mathcal{O}(\Delta_t^2)$. Damit kann die Rosenbrock Methode keinen Vorteil in Bezug auf die Genauigkeit gegenüber dem Euler Verfahren verzeichnen und wäre für den Fall $a > 0$ keine gute Alternative im Bezug zur Euler Methode. Die expliziten Verfahren sind im gesamten Bereich für $z > 0$ instabil, d.h. die numerische Integration kann nicht durchgeführt werden und wäre nur für Schrittweiten $\Delta_t \leq 0$ mathematisch möglich.

3.6.2 Chemisches Reaktionssystem

Ein Beispiel für ein steifes chemisches Reaktionssystem wurde von Robertson vorgeschlagen [109, 123]. Dieses besteht aus insgesamt drei Reaktionsgleichungen mit unterschiedlichen Reaktionskonstanten, die um die Größenordnung von $\mathcal{O}(10^9)$ variieren. Diese Geschwindigkeitsvariation der einzelnen Reaktionen ist das Maß für die Steifigkeit von chemischen Systemen [3, 109].



Die Reaktion (C 3.1) entspricht einer uni-molekularen Elementarreaktion, d.h. der Reaktand A zerfällt oder isomerisiert ohne Beteiligung eines weiteren Reaktionspartners durch beispielsweise energetische Strahlung. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist deutlich kleiner als k_2 . Damit ist (C 3.1) für das gesamte Reaktionssystem geschwindigkeitsbestimmend. Die letzten beiden Reaktionen haben eine Molekularität von zwei, da ihre Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Zahl der Stöße zwischen zwei Reaktanden ist. Da sowohl (C 3.2) und (C 3.3) von (C 3.1) abhängen, werden diese als Folgereaktion bezeichnet [4].

Die zeitliche Änderung der Konzentration der Reaktanden des Gesamtsystem ergeben sich mit Gl. (2.53) wie folgt

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= - k_1 \cdot c_A + k_3 \cdot c_B c_C \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1 \cdot c_A - k_3 \cdot c_B c_C - k_2 \cdot c_B^2 \\ \frac{dc_C}{dt} &= k_3 \cdot c_B^2. \end{aligned} \quad (3.168)$$

Die zeitliche Entwicklung der Molenbrüche X_j sind in Abb. 3.12 dargestellt. Die normierte Zeit ist auf den halben Formelumsatz von (C 3.1) und (C 3.2) bezogen, d.h. die Zeit $\tau_{1/2}$, nachdem die Hälfte von A umgesetzt wurde.

$$t_{\text{norm}} = \frac{t}{\tau_{1/2}} \quad (3.169)$$

Zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ ms soll nur der Reaktand A ($X_A(t_0) = 1$) vorhanden sein. Damit ergibt sich für $\tau_{1/2} = 268$ s.

Die Zwischenspezies B erreicht schon nach $1 \cdot 10^{-5} \tau_{1/2}$ ($\cong 2.68$ ms) die maximale Konzen-

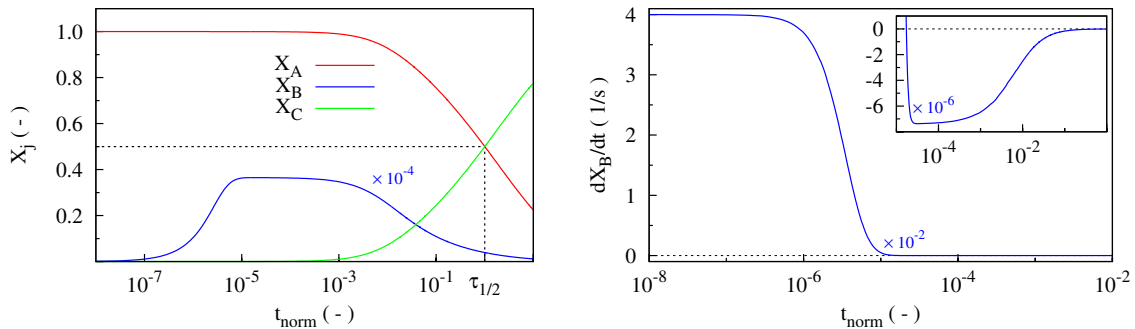


Abbildung 3.12 Links: Molenbrüche der Spezies A, B und C in Abhängigkeit einer normierten Zeit; rechts: Quellterm der Spezies B

tration und nimmt danach linear mit fortschreitender Reaktionsdauer wieder ab (s. auch Abb. 3.13). Das ist durch Gl. (C 3.1) zu erklären, die die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion darstellt und linear von A abhängt. Das rechte Schaubild von Abb. 3.12 zeigt den Quellterm der Zwischenspezies. Der negative Anteil des Quellterms in diesem Beispiel ist in der Größenordnung von $\mathcal{O}(10^{-6})$ und erstreckt sich über ein langes zeitliches Maß. Die daraus geringer werdenden Konzentrationen der Zwischenspezies verzögern das Erreichen des chemischen Gleichgewichtszustandes, welches durch die beiden Reaktionen (C 3.1) und (C 3.2) bedingt ist.

Die numerische Lösung des Gleichungssystems von (3.168) wurde mit drei unterschiedlichen Verfahren durchgeführt. Es wurde wie in Abb. 3.10 auf das RK2-3 und die L-stabile Rosenbrock-Methode zurückgegriffen, sowie auf das BDF Verfahren. Das implizite Euler-Verfahren wurde für diesen Fall nicht betrachtet, da die Methode auf die Genauigkeit von erster Ordnung beschränkt ist. Das nicht-lineare Gleichungssystem von Gl. (3.168) muss in Bezug auf das implizite BDF Verfahren iterativ gelöst werden, wobei die Newton-Raphson Methode verwendet wurde. In der Literatur finden sich eine Vielzahl von numerischen Lösern, die die BDF verwenden [57]. Wie schon in Abschnitt 3.4 hingewiesen, wurde im Rahmen dieser Arbeit für chemische Differentialgleichungssysteme auf den Gleichungslöser LSODE [64] zurückgegriffen. Der an dieser Stelle in Hinblick auf die effiziente Lösung von chemischen Differentialgleichungssystemen mit dem RK2-3 und Rosenbrock Verfahren diskutiert werden soll. Eine Subvariante von LSODE ist der LSODA [101, 64, 122], der das Gleichungssystem auf Steifigkeit überprüft und adaptiv während der Integration

zwischen der BDF und einer expliziten Adams Methoden auswählt. Aufgrund der Steifigkeit von Gl. (3.168) ist ein Wechsel auf das explizite Verfahren nicht sinnvoll [107], das im Folgenden durch das Verhalten von RK2-3 bestätigt werden kann. Sowohl die Rosenbrock-Methode wie auch die BDF benötigen zum Lösen von Gl. (3.168) die Jacobi-Matrix J , die in diesem Fall analytisch gegeben werden kann.

$$J = \begin{pmatrix} -k_1 & k_3 \cdot c_C & k_3 \cdot c_B \\ k_1 & -(k_3 \cdot c_C + 2k_2 \cdot c_B) & -k_3 \cdot c_B \\ 0 & 2k_2 \cdot c_B & 0 \end{pmatrix} \quad (3.170)$$

Ein Vergleich der numerischen Integrationsmethoden bzgl. Gl. (3.168) ist in Abb. 3.13 gegeben, dabei wird auf die zeitliche Änderung der Zwischenspezies B zurückgegriffen. Es wurde zeitlich bis $t_{\text{norm}} = 10^{-3}$ integriert. Die Referenzlösung wurde numerisch mit LSODE generiert, wobei die Toleranzen so gewählt wurden, dass diese dem Rundungsfehler des Computers entsprechen. In diesem Fall entspricht das der Größenordnung $\mathcal{O}(10^{-15})$, wenn eine Gleitkommazahl bei doppelter Genauigkeit zugrunde gelegt wird. Dies kann dadurch bestimmt werden, dass ein Residuum auf die Zahl Eins addiert wird. Unterscheidet sich die Summe von Eins wird das Verfahren mit kleinerem Residuum solange wiederholt, bis sich die Differenz beider Zahlen nicht mehr darstellen lässt, was der Maschinengenauigkeit bzw. dem Rundungsfehler entspricht [107].

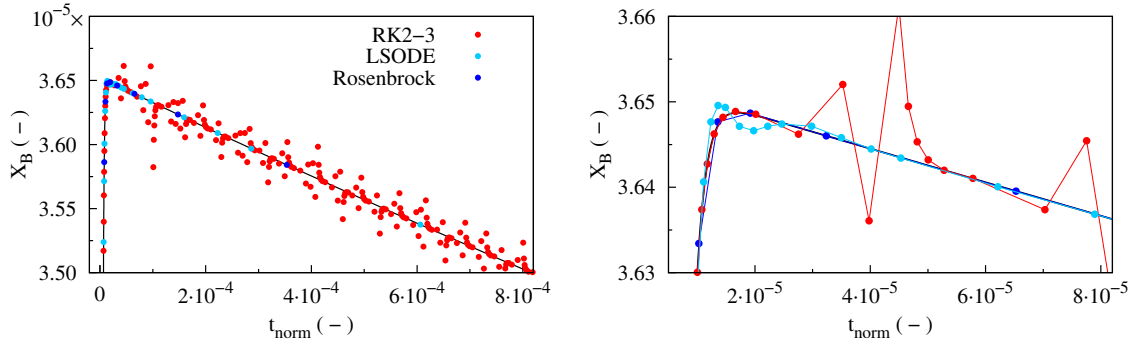


Abbildung 3.13 Zeitliche Entwicklung des Molenbruchs von B für unterschiedliche numerische Methoden ($r_{\text{tol}} = 1 \cdot 10^{-3}$).

Alle drei Verfahren besitzen eine dynamische Anpassung der Schrittweite, welche sich proportional zum normierten Fehler $\|\varepsilon_i\|$ verhält (vgl. Abschnitt 3.3.5 und Abschnitt 3.4). Die relative Toleranz wird auf 10^{-3} gesetzt, wobei die absolute Toleranz in Abhängigkeit zu r_{tol} bestimmt wird.

$$a_{\text{tol}} = \begin{cases} \max X_B \cdot r_{\text{tol}} & \forall r_{\text{tol}} \geq 10^{-15} \\ \max X_B \cdot 10^{-15} & \forall r_{\text{tol}} < 10^{-15} \end{cases}, \quad (3.171)$$

In diesem Fall entspricht der Rundungsfehler des Computers 10^{-15} für eine Gleitkommazahl von doppelter Genauigkeit. Die Schrittweite Δ_t in LSODE wird durch Gl. (3.108) bestimmt, die Ordnung wurde bzgl. der Rosenbrock Methode angepasst ($p = 4$). Die RK2-3 und der Rosenbrock benutzen die Embedded-Formula für die adaptive Anpassung der

Schrittweite (Gl. (3.79)). Damit die Verfahren vergleichbar sind, wird die Fehlertoleranz bei RK2-2 und der Rosenbrock Methode auf $tol = 1$ gesetzt.

Um die Rechenkosten der Verfahren abzuschätzen, ist es sinnvoll die benötigten Integrationsschritte miteinander zu vergleichen. Wie zu erwarten ist die Gesamtzahl für die explizite Methode am Größten. Diese benötigt 357 Integrationsschritte, wobei 197 aufgrund der Bedingung $\|\varepsilon_i\| \leq 1$ wiederholt werden müssen. Somit ergeben sich in der Summe insgesamt 554 durchgeführte Iterationen. Der Gleichungslöser LSODE benötigt 49 Iterationen, was nur noch etwa 9 % der Anzahl bzgl. RK2-3 entspricht. Die Rosenbrock Methode kommt mit nur 28 Integrationsschritten aus, was einer Verbesserung von ca. 42 % gegenüber dem LSODE ist. Somit scheint Letztere bzgl. der numerischen Kosten die beste Wahl zu sein.

Die Abhängigkeit der Zwischenspezies B von t ist in Abb. 3.13 bis maximal $t_{\text{norm}} = 8 \cdot 10^{-4}$ dargestellt. Die Rosenbrock-Methode und LSODE zeigen einen sehr glatten Verlauf der Zwischenspezies B für steigende Werte von t . Jedoch überschätzen beide Verfahren die Zwischenspezies B in der Nähe des Maximums von X_B bei $t_{\text{norm}} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ (s. rechtes Schaubild von Abb. 3.13). Im weiteren Verlauf von t lassen sich besonders für das BDF Verfahren leichte Oszillationen feststellen. Dieses Verhalten lässt sich vermutlich auf das Interpolationspolynom $\Psi(t)$ der Methode zurückführen (vgl. Gl. (3.91) und Abb. 3.1). Die Interpolation mittels höher-gradigen Polynomen führt unter Umständen an den Stützstellen zu Oszillationen [12]. Vergleicht man folglich die Genauigkeit der Lösungen bzgl. der Referenz, liefert die Rosenbrock Methode bessere Ergebnisse als der LSODE (vgl. rechtes Schaubild in Abb. 3.14).

Die geschätzten Fehler $\|\varepsilon_i\|$ sind im linken Schaubild von Abb. 3.14 miteinander verglichen. Der Fehler $\|\varepsilon_i\|$ in der Nähe des Maximums von X_B ist durch die blaue Fläche

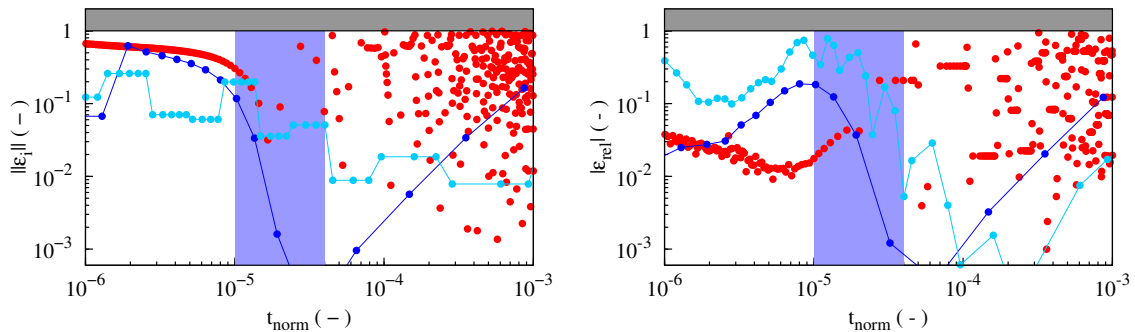


Abbildung 3.14 Fehlerentwicklung der numerischen Methoden in Abhängigkeit der Zeit (Legende: s. Abb. 3.13). Links: Geschätzter Fehler; rechts: Relativer Fehler bzgl. der Referenzlösung normiert mit r_{tol} .

gekennzeichnet. Während der LSODE den Verlauf von X_B mit ca. 10 Integrationsschritten abbildet, wird dieser Bereich für das Rosenbrock Verfahren von nur ca. 4 Schritten approximiert. Obwohl für alle drei Methoden die geschätzten Fehler in der gleichen Größenordnung liegen, unterscheiden sich die numerische Lösungen von X_B erheblich. Die Ursache ist in der unterschiedlichen Schrittweitenanpassung beider Verfahren zu suchen. Vergleicht man dies mit dem relativen Fehler in Bezug zur Referenzlösung, lässt sich zeigen, dass der Verlauf $|\varepsilon_{\text{rel}}|$ für die Rosenbrock Methode mit $\|\varepsilon_i\|$ übereinstimmt, wobei

sich die Größenordnung um $\mathcal{O}(10^1)$ unterscheidet.

$$|\varepsilon_{\text{rel}}| = \left| \frac{\varphi_i - \varphi_{i,\text{ref}}}{\varphi_{i,\text{ref}}} \right| \quad (3.172)$$

Das bedeutet, dass die Methode den relativen Fehler überschätzt und somit die Erhöhung der Schrittweite unterbewertet. Das Fehlerverhalten vom LSODE liefert eine bessere Schätzung von $\|\varepsilon_i\|$ im Vergleich zu $|\varepsilon_{\text{rel}}|$, wodurch Δ_t für den nächsten Integrationsschritt besser extrapoliert werden kann.

Erst im weiteren Verlauf von t ($t_{\text{norm}} > 10^{-4}$) nähern sich beide Fehlertypen im Fall der Rosenbrock Methode der gleichen Größenordnung wieder an. Daraus lässt sich ableiten, dass die Embedded-Formula sich nur bedingt zur Berechnung eines Fehler eignet, um diesen zur Anpassung der Schrittweite zu verwenden. Diese Tatsache wurde auch schon von Hairer bei der Anwendung der Rosenbrock Verfahren auf steife Differentialgleichungen vorhergesagt [57], in welchen die Schrittweite unerwarteten Restriktionen unterliegen kann.

Das explizite Runge-Kutta Verfahren zeigt starke Oszillation für den Verlauf von X_B . Das Verfahren ist hauptsächlich durch dessen Stabilität beeinträchtigt, was anhand von $\|\varepsilon_i\|$ in Abb. 3.14 gezeigt werden kann. Im linken Teil des Schaubildes wird das Verfahren noch bzgl. der Genauigkeit bestimmt, was im monotonen Verhalten von $\|\varepsilon_i\|$ ersichtlich wird. Der Fehler nimmt im weiteren Verlauf stetig ab und impliziert dadurch eine größere Schrittweite (vgl. blauen Bereich). Wird die Stabilitätsbedingung für $\Delta_t \lambda$ nicht mehr erfüllt (s. Gl. (3.137)), steigt $\|\varepsilon_i\|$ sehr schnell an. Wird dabei der Fehler größer als Eins, muss der entsprechende Integrationsschritt mit einer kleineren Schrittweite wiederholt werden. Wodurch es zu starken Oszillationen von $\|\varepsilon_i\|$ kommt. Diese sind in Abb. 3.15 auch deutlich für Δ_t wieder zu erkennen. Dabei sind die ungültigen Iterationen der geschätzten Werte durch Kreuze gekennzeichnet. Während für die Rosenbrock Methode nur zu Beginn eine

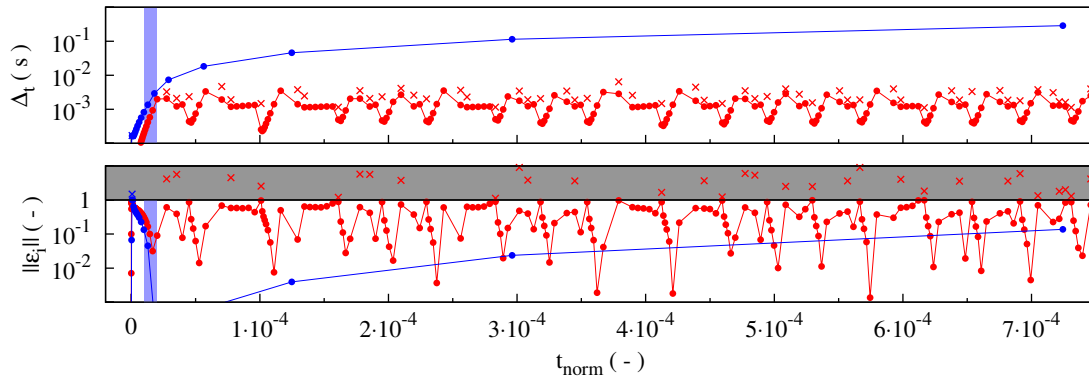


Abbildung 3.15 Vergleich der Schrittweite Δ_t (oben; **Rosenbrock**, **RK2-3**) und des geschätzten Fehlers $\|\varepsilon_i\|$ (unten). Ungültige Iterationen sind als Kreuze gekennzeichnet.

Iteration wiederholt werden muss, summieren sich die fehlerhaften Zeitschritte beim expliziten Verfahren auf insgesamt 85. Wobei es zu mehrmaligen Schrittweitenverringerung innerhalb eines zu korrigierenden Integrationsschrittes kommen kann, bis die Bedingung $\|\varepsilon_i\| \leq 1$ wieder erfüllt wird. Dadurch lässt sich zeigen, dass nach einer Wiederholung

des Integrationsschrittes, die Schrittweite einer deutlichen Verringerung unterliegen kann. Dies ist ausschließlich auf die Abweichungen der Lösung des Differentialgleichungssystems zurückzuführen, die durch die Instabilität der Methode entstanden sind. Das bedeutet, würden die fehlerhaften Iterationen nicht wiederholt werden und die Integration mit einer kleineren Schrittweite fortgesetzt werden, kann die Divergenz des Verfahrens nicht mehr ausgeschlossen werden. Daher wird das explizite Verfahren bei der gegebenen Toleranz ausschließlich durch die Stabilitätseigenschaften bestimmt. Der geschätzte Fehler kann somit direkt proportional als Lösung der Stabilitätsfunktion $R(z)$ interpretiert werden. In Abb. 3.16 sind die Integrationsmethoden bzgl. der Anzahl der Iterationen in Abhängigkeit der relativen Toleranz miteinander verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass

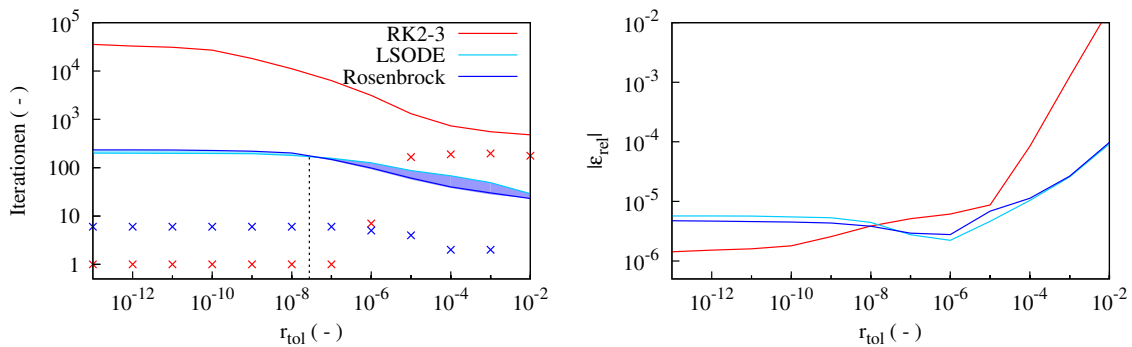


Abbildung 3.16 Links: Anzahl der Iteration der Verfahren in Abhängigkeit von r_{tol} . Die Anzahl der fehlerhaften Integrationsschritte sind als Kreuze dargestellt; rechts: Gemittelter relativer Fehler der Methoden bzgl. r_{tol} .

das explizite Verfahren zur Integration von diesem steifen Differentialgleichungssystem im Vergleich zu den impliziten Methoden nur sehr kleine Schrittweiten verwendet, das durch die Anzahl der Iterationen gegeben ist. Dieses Verhalten ist zum Einen, wie schon erwähnt, auf die Stabilität der Methode zurückzuführen. Andererseits werden die Genauigkeitsanforderungen durch fallende Werte von r_{tol} immer strenger, wodurch die Ordnung des Verfahrens einer größeren Bedeutung zukommt. Das explizite Verfahren ist von zweiter Ordnung, während die impliziten Methoden von vierter Ordnung sind. Die Limitierung kann durch die Genauigkeitsanforderung mit den fehlerhaften Integrationsschritte in Verbindung gebracht werden. Nimmt die Anzahl dieser Wiederholungen ab, kann von einem sehr glatten Verlauf von $\|\varepsilon_i\|$ in der Nähe von Eins ausgegangen werden. Das bedeutet, dass der geschätzte Fehler nicht durch Instabilitäten des Verfahrens verursacht wurde, sondern durch ω_{norm} bestimmt ist. Die gemittelten relativen Fehler $|\bar{\varepsilon}_{\text{rel}}|$ sind im rechten Schaubild von Abb. 3.16 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Fehler für kleine Werte von r_{tol} gegen $\mathcal{O}(10^{-6})$ konvergiert.

Der Unterschied der beiden impliziten Verfahren ist nicht so deutlich, wie das zur expliziten Methode erkennbar ist. Bis zu einer relativen Toleranz von ca. $r_{\text{tol}} = 10^{-8}$ ist das Rosenbrock Verfahren für dieses Differentialgleichungssystem die bessere Wahl. Wenn höhere Genauigkeit gefordert wird, eignet sich eher der LSODE. Beide Methode konvergieren bei fallendem r_{tol} gegen 200 (LSODE) bzw. 237 (Rosenbrock) Iterationen. Würde für den LSODE die maximale Ordnung auf sechs gesetzt werden, kann die Gesamtzahl auf 179

gesenkt werden, was einer Reduktion von ca. 10 % entsprechen würde. Im Vergleich zum Rosenbrock würde sich der numerische Aufwand um ca. 25 % senken. Eine Aussage bzgl. der fehlerhaften Iterationen ist beim LSODE nicht möglich, wobei für das Rosenbrock Verfahren mit fallenden r_{tol} diese bis auf maximal neun zunehmen. Dies ist ein inverses Verhalten im Vergleich zum RK2-3, dabei gilt es zu beachten, dass das RK2-3 für sehr kleine Werte von r_{tol} das Problem mit wesentlich kleineren Schrittweiten approximiert, was schließlich zu geringeren Variationen in $\|\varepsilon_i\|$ führt.

Zusammenfassung in Bezug auf die Integration von chemischen Gleichungssysteme

Das hier gewählte chemische Gleichungssystem ist relativ überschaubar im Vergleich zu komplexen Reaktionsmechanismen, die beispielsweise in Abschnitt 4.1 gegeben werden. Allerdings lässt sich damit deutlich zeigen, dass sich das explizite Verfahren aufgrund der Steifigkeit des Systems nicht zur Lösung eignet. Das kann durch die Gesamtzahl der benötigten Iterationen abgeleitet werden. Dieses Verhalten kann auch auf andere expliziten Runge-Kutta Verfahren übertragen werden, da die resultierenden Stabilitätsbereiche relativ ähnlich ausfallen (vgl. auch Abb. 3.3) [56]. Im Gegensatz dazu zeigen die impliziten Verfahren ihren deutlichen Vorteil bzgl. ihrer Stabilität speziell beim Lösen von steifen DGLs. Sowohl das Rosenbrock Verfahren wie auch der Löser LSODE zeigen stabile Lösungskurven. Dabei ist auch hingewiesen worden, dass die maximale Ordnung von LSODE im Vergleich zu den gezeigten Runge-Kutta Methoden bis auf $p = 6$ erhöht werden kann, wodurch die Anzahl der Iterationen weiter gesenkt werden können. Daher ist das Rosenbrock Verfahren bei niedrigen Toleranzen $r_{\text{tol}} < 10^{-8}$ dem BDF-Verfahren von LSODE unterlegen. Dies wird deutlicher, wenn sich das chemische Reaktionssystem komplexer gestaltet, als das mit Hilfe von Gl. (3.168) an dieser Stelle gezeigt wurde [86]. In der Arbeit von Byrne wird LSODE im Vergleich zu anderen Gleichungslösern anhand der Effizienz bzgl. Rechenoperationen und -zeit dargestellt [21]. Dabei wurden unterschiedliche Reaktionsmechanismen verwendet, die u.a. bis zu 135 Reaktanden und 497 Reaktionen zählen. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse hinsichtlich ihrer Rechenzeiten in ähnlicher Größenordnung liegen und sich ausschließlich durch Schrittweitenbestimmung und Behandlung der Funktionalmatrix J unterscheiden. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der numerischen Stabilität der Gleichungslöser LSODE zur Lösung von chemischen Differentialgleichungen verwendet.

3.7 Druckkorrekturverfahren

Die Bestimmung des Druckgradienten, der in Gl. (2.26) benötigt wird, stellt ein generelles Problem bei der inkompressiblen Behandlung der Navier-Stokes Gleichungen dar [81]. Dies kann aus der Massenerhaltungsgleichung abgeleitet werden, die eher eine kinematische Bedingung für das Geschwindigkeitsfeld als eine dynamische Gleichung beschreibt (vgl. auch Abschnitt 2.1.2) [43]. Die Möglichkeit, die Kontinuität der Masse beim Lösen der Impulsgleichungen zu erreichen, liegt in der Anpassung des Druckfeldes. Es gilt dabei zu beachten, dass der absolute Druck in diesem Fall keine Rolle spielt, sondern nur dessen Gradient die Strömung beeinflusst [81, 43]. Die in FASTEST angewandte Projektionsme-

thode zur Korrektur des Druckes wurde erstmals von Chorin vorgestellt [27, 79, 8]. Das Verfahren beschreibt eine generische Vorgehensweise zur Erfüllung der Poisson-Gleichung [43]. Ausgehend von einer geschätzten Lösung des Impulses $(\rho u_i)^*$, erhält man für die zeitlich diskretisierte Impulsgleichung Gl. (2.26) der letzten Stufe eines Runge-Kutta Verfahrens Gl. (3.49) folgende Gleichung:

$$(\rho u_i)^* = (\rho u_i)^n + \Delta_t \sum_{j=1}^{s-1} b_j f(g_j) + \Delta_t b_s \left(C_s^n + D_s^n - \frac{\partial p_s^n}{\partial x_i} \right). \quad (3.173)$$

Die Terme C_s^n und D_s^n repräsentieren den Beitrag der Konvektion und Diffusion. Um die Erhaltung der Masse zu erreichen, wird eine Korrektur des Druckes

$$p_s^{n+1} = p_s^n + p' \quad (3.174)$$

definiert. Schließlich lässt sich mit der Gl. (3.173) der Impuls der neuen Zeitebene

$$(\rho u_i)^{n+1} = (\rho u_i)^n + \Delta_t \sum_{j=1}^{s-1} b_j f(g_j) + \Delta_t b_s \left(C_s^n + D_s^n - \left[\frac{\partial p_s^n}{\partial x_i} + \frac{\partial p'}{\partial x_i} \right] \right) \quad (3.175)$$

angeben, welcher Gl. (2.21) erfüllt. Subtrahiert man Gl. (3.173) von dieser, folgt

$$(\rho u_i)^{n+1} - (\rho u_i)^* = -\Delta_t b_s \frac{\partial p'}{\partial x_i}. \quad (3.176)$$

Unter Anwendung des Divergenz-Operators kann $(\rho u_i)^{n+1}$ mit der Massenerhaltungsgleichung ersetzt werden, wodurch man die Poisson-Gleichung für p' erhält:

$$\frac{1}{\Delta_t b_s} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)^*}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial p'}{\partial x_i} \right). \quad (3.177)$$

Diese kann, wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, diskretisiert werden.

$$\frac{1}{\Delta_t b_s} \underbrace{\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \Big|_P \delta V + \sum_c (\rho u_i)_c^* n_c \delta S_c \right]}_{\varepsilon_{\dot{m}}} = \sum_c \left(\frac{\partial p'}{\partial x_i} \right) \Big|_c n_c \delta S_c \quad (3.178)$$

Die Gl. (3.178) gibt den Bezug der Druckkorrektur und des Massendefektes $\varepsilon_{\dot{m}}$ im Kontrollvolumen δV an. Unter Betrachtung von allen Zellen erhält man ein Gleichungssystem der Form

$$A \mathbf{p}' = b. \quad (3.179)$$

Der in FASTEST verwendete Gleichungslöser basiert auf der unvollständigen Dreieckszerlegung (ILU) der Matrix A , wobei die strukturierte Form von A als Vorteil genutzt wird. Diese Zerlegung wurde von Stone als streng implizite Methode (SIP-Methode) vorgestellt [132] und ist ausschließlich auf Gleichungssysteme ausgelegt, die sich aus der Diskretisierung von partiellen Differentialgleichungen ergeben. Der Gleichungslöser führt eine gegebene Anzahl an inneren Iterationen aus, um \mathbf{p}' zu bestimmen. Anschließend wird nach Gl. (3.176) der Impuls neu berechnet. Die Konvergenz der Projektionsmethode ist erreicht, wenn das Verhältnis des Massendefekts bezogen auf den Massenstrom am Einlass \dot{m}_{in}

$$\frac{\varepsilon_{\dot{m}}}{\dot{m}_{\text{in}}} < \mathcal{O}(10^{-8}) \quad (3.180)$$

ist [81]. Falls dies nicht der Fall ist, wird das Verfahren wiederholt.

3.8 Implementierung der Runge-Kutta Methoden in FASTEST

Das explizite Zeitdiskretisierungsverfahren in FASTEST ist bzgl. der effizienten Speichernutzung ausgelegt worden. Daher sind ausschließlich auf die Runge-Kutta Verfahren zweiter Ordnung von van der Houwen zurückgegriffen worden (vgl. Gl. (3.58)). Die dabei verwendete Methode hat 3 Stufen, wobei der Koeffizient $c_2 = 1/3$ ist. Verglichen mit der letzten Bedingung in Gl. (3.57), erkennt man, dass diese erfüllt wird. Somit ähnelt die Erhöhung der Stabilität einem Verfahren dritter Ordnung.

Aufgrund der wachsenden Ressourcenverfügbarkeit im Bereich der Computertechnik können diese Art der Methoden nur noch den Vorteil der Stabilität ausspielen. Die Kapazität des Arbeitsspeichers (RAM) ist in den letzten Jahren stetig vorangeschritten, sodass selbst für gewöhnliche Heimcomputer Speicherkapazitäten von 8 bis 16 Gb (Stand:2016) keine Seltenheit mehr darstellen. Im Vergleich dazu beträgt der Speicherbedarf einer Zahl mit doppelter Genauigkeit 64 Bit bzw. 8 Byte. In der Summe ist der Speicherbedarf einer Runge-Kutta Methode, wie in Gl. (3.45) und Gl. (3.41) beschrieben, um den Betrag der Stufenanzahl s größer als für ein speichereffizientes Verfahren, wie das von van der Houwen vorgeschlagen wurde. Eine physikalische Größe, die z.B. durch Gl. (3.24) beschrieben wird, benötigt insgesamt $(16 + 8 \cdot s)$ Bytes an Arbeitsspeicher. Im Bereich der CFD bestehen typische Rechengebiete aus $\mathcal{O}(10^6)$ Kontrollvolumen, d.h. der Speicherbedarf erhöht sich multiplikativ mit der Anzahl der Zellen. In der Summe beläuft sich der Bedarf auf $\mathcal{O}(10^7 - 10^8)$ Bytes bzw. zwischen 100 bis 1000 Mb, was heutzutage realisierbar ist. Daher wurden in FASTEST Variablen zur Speicherung der Funktionswerte $\Delta\varphi_j$ in Abhängigkeit der Schrittzahl eingeführt. Die Allokierung der Feldgröße wird dynamisch durchgeführt, was im Rahmen von FORTRAN95 ermöglicht ist. Die Routinen, welche die Rechthandseite von Gl. (3.24) berechnen, mussten ebenfalls angepasst werden. Die Implementierung der Verfahren von Runge Gl. (3.30) und Heun Gl. (3.44), sowie Gl. (3.58) können nun durch Variation der entsprechenden Koeffizienten als Parameter schnell realisiert werden.

Durch diese Maßnahme ist auch die Möglichkeit geschaffen worden, die Rosenbrock Methoden zu implementieren. Der Unterschied zu den expliziten Verfahren liegt in Gl. (3.64). Das Gleichungssystem wird in FASTEST mit den Paketen von ITPACK und SPARSEKIT gelöst [147, 112]. Die Matrix-Vektor Multiplikation auf der rechten Seite von Gl. (3.64) wird durch den modifizierten Funktionswert $\Delta\psi_j$ umgangen (s. Gl. (3.66)) [10, 57, 108]. Die Berechnung der Jacobi-Matrix J wird vor jedem Runge-Kutta Schritt einmal durchgeführt, eine Faktorisierung dieser wird im jeweiligen Gleichungslöser durchgeführt. Der Speicherbedarf einer Rosenbrock Methode wächst um den Betrag der Funktionalmatrix. Aufgrund der Struktur von J (s. Abschnitt 5.4) beträgt der Speicherbedarf bei einer doppelten Genauigkeit $8(n_s + 2)n_s$ Bytes pro Zelle. Dies entspricht für das oben genannte Beispiel ($\mathcal{O}(10^6)$ Zellen) und die in dieser Arbeit betrachteten Reaktionsmechanismen ($n_s \leq 53$) ca. 20 Gb (GRI3.0) bzw. ungefähr 2 Gb (reduzierter Mechanismus), was für heutige Verhältnisse realisierbar ist.

Kapitel 4

Detaillierte Chemie

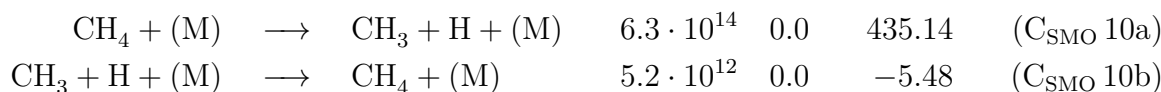
Dieses Kapitel unterteilt sich in drei Abschnitte. Zu Beginn werden die verwendeten Reaktionsmechanismen aufgelistet und beschrieben, wobei nur auf die relevanten Punkte eingegangen wird. Im Anschluss daran wird die Behandlung des chemischen Quellterms bzw. die Reaktionskinetik in FASTEST dargestellt. Diese beinhaltet zum Einen die theoretische Approximation und Annahmen, zum Anderen wird auch auf die zusätzlichen Rechenkosten hingewiesen. Für letzteren Punkt wird speziell auf die Funktionalmatrix J des chemischen Differentialgleichungssystems eingegangen sowie eine Abschätzung der Rechenzeit im Vergleich mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen gegeben. Der letzte Abschnitt des Kapitels befasst sich mit der praktischen Umsetzung und den Implementierungsarbeiten die am Programmcode vorgenommen wurden. Dabei wird der Schwerpunkt vor allem auf programmspezifische Verknüpfungsstrukturen in Bezug auf die Kopplung der DC wie auch auf den Informationsaustausch mit FASTEST gelegt.

4.1 Reaktionsmechanismen

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Reaktionsmechanismen zur Abbildung der Verbrennung von CH_4 verwendet, die im Anhang A vollständig aufgelistet sind. Da der Schwerpunkt nicht in der Verifikation der Mechanismen liegt, wird für weitere Informationen und deren Diskussion hinsichtlich ihres Gültigkeitsbereiches auf die entsprechende Literatur verwiesen.

Der in dieser Arbeit am häufigsten angewandte Mechanismus wurde erstmals von Smooke vorgestellt [125]. Dieser reduzierte Mechanismus umfasst 25 Reaktionen und 15 Reaktanden, wobei N_2 als zusätzliche inerte Spezies angeführt wird. Entsprechend findet eine Betrachtung der Chemie mit N_2 nicht statt, d.h. die Bildung von Schadstoffen, wie bspw. NO_x , kann nicht berücksichtigt werden. Bei der Gesamtzahl der Reaktionen muss zwischen zehn Gleichgewichtsreaktionen und 15 irreversiblen Reaktionen unterschieden werden. Die Arrhenius Parameter für Erstere sind sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion angegeben. Nach Baulch sollten im Allgemeinen die Parameter gegenüber der Berechnung von k_r aus der thermodynamischen Betrachtungsweise durch Gl. (2.58) und Gl. (2.52) bevorzugt werden [6, 7]. Die Begründung liegt im Fehler der berechneten freien Reaktionsenthalpie, die aus den angefitzten Polynomen der thermodynamischen Daten bestimmt wird. Allerdings wurde aus Gründen der für diese Arbeit durchgeführten Verifizierung, die sich häufig auf die Referenzlösungen von CHEM1D bezieht, der Reaktionsmechanismus von van Oijen verwendet [97], der sich im Kern auf Smooke bezieht. Der

Unterschied besteht hauptsächlich darin, dass diese modifizierte Form alle Reaktionen als Gleichgewichtsreaktionen beschreibt und entsprechend auf Gl. (2.52) zurückgegriffen werden muss, was im Widerspruch zu Baulch steht. Allerdings findet sich eine signifikante Abweichung in der Zerfallsreaktion von CH_4 beider Mechanismen wieder. Hierbei verweist Smooke auf eine Druckabhängigkeit und schlägt eine Berechnung von k_f nach der Form von Lindemann vor.



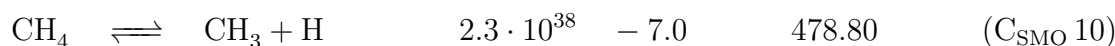
Dabei wird Gl. (2.66) in einer vereinfachten Form

$$k_f = k_\infty \left(\frac{1}{1 + k_{\text{fall}}/[\text{M}]} \right). \quad (4.2)$$

durch eine sogenannte “fall-off” Reaktionskonstante mit den Parametern

$$k_{\text{fall}} = \frac{k_\infty}{k_0} = 6.3 \cdot 10^{-3} \exp \left(\frac{-75.3 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right) \quad (4.3)$$

gegeben. Während in der Arbeit von van Oijen der Zerfall als gewöhnliche Gleichgewichtsreaktion behandelt wird.



Smooke bezieht sich auf die Sensitivität dieser Reaktionsgleichung in Bezug auf die laminare Flammgeschwindigkeit. Dies sei vor allem bei vorgemischten Brennstoff-Luft-Gemischen von besonderer Bedeutung und verweist auf einen ähnlichen Mechanismus von Warnatz [142, 125]. An dieser Stelle muss davon ausgegangen werden, dass die Parameter in Gl. (C_{SMO} 10) in entsprechender Weise von den Autoren approximiert wurde. Diesbezüglich wird ausdrücklich auf [97] verwiesen.

Ein weiterer Mechanismus wurde von Peters verwendet, wobei nur auf den C2-Reaktionspfad zurückgegriffen wurde [100]. Damit umfasst dieser insgesamt 84 Reaktionen mit 25 Reaktanden, wobei N_2 , wie auch bei Smooke, als inerte Spezies betrachtet wird. Der Mechanismus wurde ausschließlich zum Vergleich der Effizienz in Abschnitt 4.2.3 herangezogen. Für weitere Information bzgl. den Parametern wird auf den Anhang A und die Literatur verwiesen.

Der umfangreichste Mechanismus der im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist der GRI3.0, welcher von Smith et al. formuliert wurde [124]. In der Summe ergeben sich 325 Reaktionsgleichungen mit 53 Reaktanden. Da auch die Bildung von Stickstoffverbindungen abgebildet werden, wird Ar als inerte Spezies betrachtet. Die Optimierung des Mechanismus erfolgte über experimentelle Bestimmung der laminaren Flammgeschwindigkeiten s_L , durch die Profile (und Maxima) von CH_3 und OH, der Zündverzugszeiten, der NO_x -Bildung und der Oxidation von HCN (s. [124]). Die experimentellen Daten für s_L , die für in dieser Arbeit essentiell sind, können entsprechend von Vagelopoulos herangezogen werden [136].

4.2 Behandlung des chemischen Quellterms in FASTEST

4.2.1 Erörterung der Problemstellung zur Berechnung von detaillierter Chemie

Die Integration der Speziestransportgleichungen mit dem Quellterm ω_k , der anhand von Gl. (2.53) berechnet wird, stellt gewisse Voraussetzungen an das Zeitdiskretisierungsverfahren bzgl. dessen Stabilität. In Abschnitt 3.6 wurde gezeigt, dass besonders chemische Reaktionssysteme durch deren unterschiedliche Größenordnungen der Reaktionskonstanten für die Steifigkeit eines Differentialgleichungssystems maßgeblich verantwortlich sind. Dabei spielen die Eigenwerte λ_k der entsprechenden Jacobi-Matrix des Gleichungssystems eine wesentliche Rolle zur Bestimmung der Schrittweiten Δ_t in Bezug auf die Stabilität des Verfahrens. Für das Beispiel aus Abschnitt 3.6.2 können die Eigenwerte von J (Gl. (3.170)) im Bereich von $t_{\text{norm}} \leq 10^{-3}$ abgeschätzt werden, wenn man die entsprechenden Konzentrationen aus Abb. 3.12 ansetzt.

$$\left| \begin{pmatrix} -k_1 & k_3 c_C & k_3 c_B \\ k_1 & -(k_3 c_C + 2k_2 c_B) & -k_3 c_B \\ 0 & 2k_2 c_B & 0 \end{pmatrix} - \lambda E \right| \approx \lambda (\lambda^2 + 2100\lambda + 819) = 0 \quad (4.5)$$

Die Eigenwerte lassen sich aus den Nullstellen des Polynoms der Gl. (4.5) bestimmen, die bei $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = -0.39$ und $\lambda_3 = -2100$ liegen. Mit der Beziehung von Gl. (3.167) lässt sich der gültige Bereich von Δ_t berechnen, wobei $\lambda = -\max |\lambda_k|$ mit $k = 1, \dots, N$ ist. Die Dimension des Gleichungssystems ist durch N gegeben, was in diesem Fall der Anzahl der Reaktanden entspricht. Für das in FASTEST verwendete explizite Zeitdiskretisierungsverfahren von van der Houwen ([67]) muss $\Delta_t \leq 1.2 \cdot 10^{-3}$ sein, damit sich das Verfahren noch stabil verhält. Dies ist in Abb. 3.15 sichtbar, wobei hier zu beachten gilt, dass die Limitierung der Schrittweite zusätzlich durch die Genauigkeitsvorgaben r_{tol} und a_{tol} vorgenommen wurde (s. dort). Es wird schnell ersichtlich, dass die numerische Integration von komplexen Reaktionsmechanismen mit mehreren Elementargleichungen durch explizite Verfahren aufgrund der resultierenden, kleinen Δ_t sehr rechenintensiv werden kann.

Daher wird der Quellterm ω_k bzw. ω_T der Spezies- bzw. Enthalpietransportgleichung entkoppelt und unabhängig von den Konvektions- und Diffusionstermen integriert. Das zu lösende Differentialgleichungssystem (DGL) für die einzelnen Reaktanden ergibt sich schließlich zu

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \dot{r}_k(c_1, \dots, c_{n_s}), \quad (4.6)$$

wobei n_s der Anzahl der Reaktionsspezies entspricht. Der Molenumsatz der Reaktanden ist durch \dot{r}_k definiert, welcher durch Gl. (2.53) berechnet werden kann. Die Umrechnung auf das massenbezogene Äquivalent erfolgt durch

$$\frac{\partial \rho y_k}{\partial t} = M_k \frac{\partial c_k}{\partial t} = \omega_k. \quad (4.7)$$

Das bedeutet, dass die Konvektion sowie Diffusionseffekte in diesem DGL nicht berücksichtigt werden. Das System, das durch Gl. (4.6) bzw. Gl. (4.7) beschrieben wird, gleicht

einem ideal gemischten chemischen Reaktor (nulldimensional). Diese Annahme der Separation erscheint möglich, da die zeitliche Auflösung der Strömungsmechanik wesentlich größere Zeitschrittweiten ($\Delta_{t_{\text{fluid}}} \approx \mathcal{O}(10^{-2})$ ms) zulässt, als dies für chemische Reaktionssysteme (z.B. $\Delta_{t_{\text{chem}}} \leq \mathcal{O}(10^{-4})$ ms für Radikalreaktionen [144]) der Fall ist. Ein Maß für das Verhältnis zwischen Zeitskalen einer Strömung τ_0 und chemischen Reaktionen τ_r wird durch die turbulente Damköhler-Zahl

$$Da_t = \frac{\tau_0}{\tau_r} \approx \left(\frac{l_t}{\delta_d} \right)^2 \quad (4.8)$$

definiert, wobei l_t die integrale Längenskalen und δ_d die diffusive Flammendicke sind [103]. Daher wird in jedem Zeitschritt bzw. Runge-Kutta Schritt die Zusammensetzung der Reaktanden bei $t + \Delta_t$ bzw. $t + c_j \Delta_t$ unabhängig von den Transportgleichungen als innere Integration der Gl. (4.7) bestimmt. Dies wird mit einem impliziten BDF Verfahren durchgeführt, wobei hierfür auf den Löser LSODE zurückgegriffen wurde. Die Ordnung des Verfahrens wurde auf maximal $p = 4$ begrenzt, da der Stabilitätsbereich für höhere Ordnung sehr stark eingeschränkt ist ($A(\alpha)$ -stabil mit $\alpha \leq 45^\circ$) [57].

Die Rückkopplung der Quellterme in die Transportgleichungen erfolgt über die diskretisierte Form von Gl. (4.6)

$$c_k(t + \Delta_t) = c_k(t) + \int_t^{t+\Delta_t} \dot{r}_k dt, \quad (4.9)$$

wobei das Integral die Änderung der Spezies k nach der Zeit Δ_t bezogen auf t angibt und mittels LSODE bestimmt wird. Daraus lässt sich über den betrachteten Zeitschritt ein gemittelter Quellterm $\bar{\omega}_k$ durch die lineare Approximation

$$\bar{\omega}_k \approx \frac{M_k(c_k(t + \Delta_t) - c_k(t))}{\Delta_t} = \frac{M_k}{\Delta_t} \int_t^{t+\Delta_t} \dot{r}_k dt. \quad (4.10)$$

berechnen. Somit ist gewährleistet, dass das explizite Integrationsverfahren aufgrund des beschränkten Stabilitätsbereichs bei der Berechnung der Transportgleichung des Reaktanden k , die physikalische Bedingung $1 \geq y_k \geq 0$ nicht mehr durch $\bar{\omega}_k$ beeinflusst wird. Dieser Quellterm entspricht der mittleren Steigung des Konzentrationsverlaufs der Reaktanden k und definiert den linearen, zeitlichen Zusammenhang in einem Runge-Kutta Schritt.

In Abb. 4.1 ist exemplarisch der Molenbruch X_k des Reaktanden k in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Die blaue Linie beschreibt den analytischen Verlauf im Bereich von t bis $t + \Delta_t$, wobei die orangefarbene Linie die Lösung der Approximation durch Gl. (4.9) darstellt. Die dunkelrote Linie skizziert die Lösung von Gl. (4.6) durch

$$c_k(t + \Delta_t) = c_k(t) + \Delta_t \dot{r}_k(t), \quad (4.11)$$

das beispielsweise als einen expliziten Runge-Kutta-Schritt angesehen werden kann. Die Ableitung entspricht dem Quellterm, welcher in der rechten Seite der Abbildung gezeigt

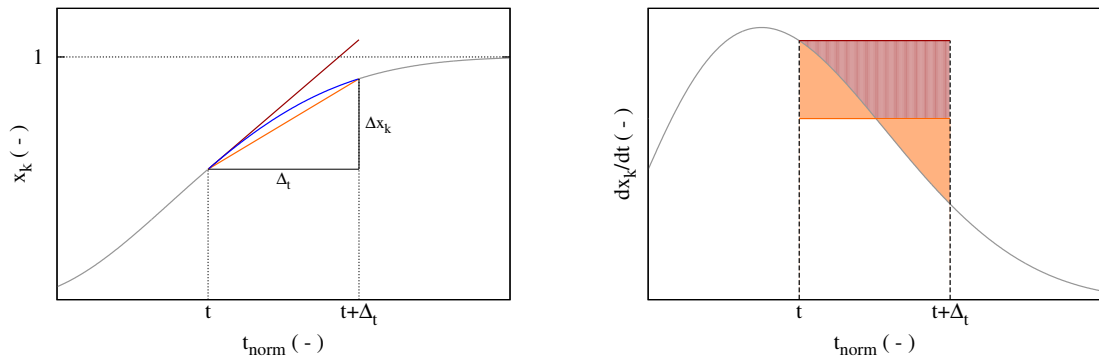


Abbildung 4.1 Links: Schematische Darstellung des Molenbruchs durch die lineare Approximation Gl. (4.9) im Bereich t bis $t + \Delta_t$ (orangefarbene Linie, blau: analytisch). Die dunkelrote Linie beschreibt eine “1-Schritt” Integration von Gl. (4.6).; rechts: Quellterm und die Abweichungen von $\int \omega_k$, welche als Flächen gekennzeichnet sind.

ist. Die Abweichungen der Approximationen sind als farbige Flächen gekennzeichnet. Betrachtet man die Näherung Gl. (4.10) zeigt sich im linken Schaubild der Abbildung, dass bis zur Hälfte des Zeitintervalls die Lösung X_k unterschätzt wird, was der orangefarbenen Fläche unterhalb des Quellterms in Abb. 4.1 entspricht. In der Folge nähert sich die Lösung dem analytischen Wert wieder an. Diese Überschätzung ist durch die orangefarbene Fläche oberhalb des Quellterms gezeigt. Die Summe aus Unter- und Überschätzung ergibt die Abweichung von $X_k(t + \Delta_t)$ bezogen auf dessen analytischen Wert und kann durch die Genauigkeitseinstellungen von LSODE beeinflusst werden. Im Idealfall beträgt die Abweichung gleich Null bzw. ist in der Größenordnung der Maschinengenauigkeit. Wird das DGL durch die Diskretisierungsvorschrift Gl. (4.11) berechnet, kann es passieren, dass der Zeitschritt zu groß gewählt ist und die Lösung außerhalb der physikalischen Deutung liegt. Dabei ist nicht auszuschließen, dass diese den Stetigkeitsbereich des Reaktionsmechanismus verlässt, was zur schnellen Divergenz der Rechnung führen kann. In der Abb. 4.1 ist dies durch die dunkelrote Linie skizziert und zeigt eine deutliche Überschätzung von X_k innerhalb Δ_t , was durch den Quellterm bei t zustande kommt. Im rechten Schaubild der Abbildung ist dies durch die entsprechende Fläche nochmals deutlich hervorgehoben. Des Weiteren kann die Größe $X_k(t)$ auch durch eine Senke beschrieben sein und es können aufgrund dieser Methode Werte kleiner Null nicht ausgeschlossen werden. Das bedeutet, dass die Schrittweite Δ_t so klein gewählt werden muss, damit die Bedingung

$$y_k(t + \Delta_t) = y_k(t) + \frac{M_k}{\rho} \Delta_t \omega_k \geq 0 \quad (4.12)$$

erfüllt bleibt.

Die Steifigkeit des chemischen Reaktionssystems wird durch die Subintegration von Gl. (4.6) und anschließender Berechnung des Quellterms $\bar{\omega}_k$ mit Gl. (4.10) für das explizite Zeitdiskretisierungsverfahren von FASTEST “abgeschwächt”. Allerdings werden je nach räumlicher Auflösung die Diffusionsterme der Speziesgleichungen sehr steif, was durch die Eigenwerte λ_{diff}

$$\lambda_{\text{diff}} = -\frac{4D_{k \text{ mix}}}{\Delta_x^2} \sin\left(\frac{\pi k}{2N + 2}\right) \quad (4.13)$$

gezeigt werden kann [56, 57]. Der Eigenwert variiert aufgrund der Sinusfunktion im Wertebereich $[-4D_{jm}/\Delta_x^2 : 0]$. Die Diffusionszahl wird durch

$$\mathcal{D} = \frac{D_{k \text{ mix}}}{(\Delta_x)^2} \Delta_t \quad (4.14)$$

definiert. Daraus folgt für die expliziten Runge-Kutta Methoden von Abschnitt 3.3.4 mit Hilfe der Stabilitätsbedingung Gl. (3.125)

$$\mathcal{D}_{\text{Houwen}} \leq 0.63, \quad \mathcal{D}_{\text{Runge}} \leq 0.5 \quad \text{und} \quad \mathcal{D}_{\text{Heun}} \leq 0.63, \quad (4.15)$$

während die Rosenbrock-Methoden keiner Limitierung bzgl. der Stabilität unterliegen. Die Steifigkeit der chemischen Reaktion wird somit indirekt auf die Diffusion über die Verbrennungstemperatur rückgekoppelt. Dieser Effekt kann je nach Diffusionsmodell über die diffusiven Transportkoeffizienten verstärkt werden. Besonders die leichten Moleküle können für Stabilitätsprobleme verantwortlich sein, da deren Koeffizienten bis um den Faktor von 10 (bspw. H, H₂) größer sein können (s. Abschnitt 2.2.1).

4.2.2 Annahmen zur numerischen Umsetzung in FASTEST

Die Berechnung von $\bar{\omega}_k$ beinhaltet die numerische Integration mittels LSODE, was zu einer mehrmaligen Auswertung der Rechthandseite von Gl. (4.6) führt. Die besondere Aufmerksamkeit sollte dabei den Reaktionskonstanten zukommen, die durch das Arrhenius-Gesetz unter der Angabe von dem Prä-exponentiellen Faktor A und der Aktivierungsenergie E_a in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Das Gesetz wird meistens in seiner erweiterten Form durch Gl. (2.56) angegeben. Üblicherweise werden diese Parameter in den Reaktionsmechanismen nur für die Hinreaktionen angegeben. Die entsprechende Konstante für die Rückreaktion einer Gleichgewichtsreaktion können dann aus den Gleichgewichtskonstanten durch Gl. (2.52) mit Gl. (2.58) berechnet werden. Jedoch müssen hierfür die Exponentialfunktionen $\exp(-E_a (RT)^{-1})$ und $\exp(-\Delta^R G (RT)^{-1})$ ausgewertet werden. Die Auswertung der Exponentialfunktionen kann von der Hardware des Computers durch unterschiedliche Algorithmen gelöst werden, wie z.B. die Approximation durch eine endliche Potenzreihe, wobei die Anzahl der Terme von den Genauigkeitsanforderungen an die Gleitkommazahl abhängt [72, 5, 12]. Allerdings beinhalten diese mehrere Multiplikationen und Abbruchkriterien, die je nach Problemstellung “aufwendig” zu lösen sind bzw. “langsam” konvergieren können [72]. Des Weiteren muss die Temperatur, die zur Berechnung der Reaktionskonstanten k_f bzw. k_r benötigt wird, durch Nullstellenbestimmung der NASA- bzw. NIST-Polynome iterativ ermittelt werden. Hierfür wird die Bisektionsmethode oder die Methode nach Newton verwendet, wobei Letztere quadratisch konvergiert.

Um die Rechenoperationen abzuschätzen, ist in Abb. 4.2 die Gesamtzahl N der Funktionsaufrufe einer isothermen Verbrennung von einem stöchiometrischen Methan-Luft-Gemisch in einem Kontrollvolumen, d.h. im nulldimensionalen Fall, exemplarisch abgebildet. Da sich später in FASTEST der chemische Zustand durch Konvektion und Diffusion ändert, muss der numerische Löser in jeden Runge-Kutta Schritt mit den neuen Randbedingungen initialisiert werden. Diese Anzahl an zusätzlicher Aufwendung wurde für das hier gezeigte Beispiel herausgerechnet, im Fall von LSODE (bei $r_{\text{tol}} = 10^{-6}$) entspricht dies ca. 16

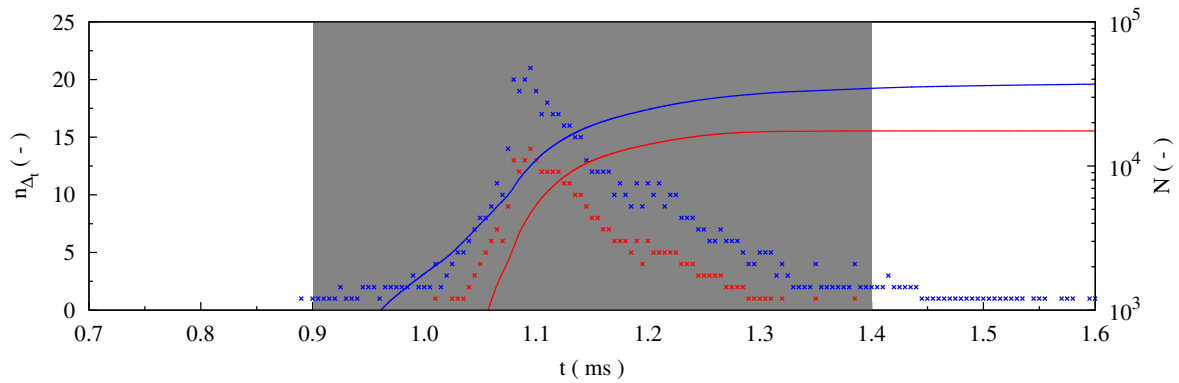


Abbildung 4.2 Gesamtzahl N der Iterationen (rote Linie) und Berechnungen der Rechthandseite von Gl. (4.10) (blaue Linie) die benötigt werden, um eine vollständige Verbrennung (nulldimensional und isotherm bei $T = 1700$ K) von einem stöchiometrischen Methan-Luft-Gemisch numerisch in Abhängigkeit der Zeit zu berechnen. Die Anzahl n_{Δ_t} (Punkte) beschreiben den Aufwand der einem Runge-Kutta-Schritt in FASTEST mit $\Delta_t = 10^{-4}$ ms entsprechen würde.

Iterationen. Die Funktionsaufrufe haben im Vergleich zu den zeitlichen Iterationen eine höhere Anzahl, da LSODE, wenn das Konvergenzkriterium nicht erfüllt wird, den Zeitschritt nochmals mit einer reduzierten Schrittweite wiederholt. Die Jacobi-Matrix wird analytisch gelöst (siehe Abschnitt 4.2.3) und benötigt bis zu acht neue Berechnungen pro Runge-Kutta Schritt in FASTEST. Anhand der Anzahl n_{Δ_t} kann man erkennen, dass sich der Gesamtaufwand an Rechenzeit nur in einem sehr eng begrenzten Zeitintervall akkumuliert (graue Fläche; in diesem Fall ca. 0.5 ms). Dies würde der eigentlichen Verbrennung entsprechen.

Für $t \leq 1$ ms bilden sich die ersten Radikale, d.h. die Änderung der Konzentrationen beschränkt sich auf wenige Reaktanden, was sich an der Gesamtzahl der Iterationen erkennen lässt. Erst im Bereich $1 < t < 1.4$ ms beginnt die rasche Umsetzung von Methan unter Bildung von H_2O und CO_2 , wobei die Rechenkosten exponentiell ansteigen. Bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichtes ($t \geq 1.3$ ms) konvergiert der numerische Aufwand. Betrachtet man CFD Rechnungen mit mehreren Kontrollvolumen steigt n_{Δ_t} proportional um die Anzahl der Zellen, wobei die Bereiche der Reaktionszonen besonders ins Gewicht fallen. Daher werden aus Gründen zur Einsparung von Rechenzeit für die Subintegration von Gl. (4.10) folgende Annahmen bzw. Einschränkungen vorgenommen:

- Interpolation der Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe von kubischen Splines.
- Isothermie, d.h. es wird keine Differentialgleichung für die Energie bei der Subintegration betrachtet.

Die isotherme Behandlung des chemischen Reaktionssystems innerhalb eines Runge-Kutta Schrittes erscheint sinnvoll, da die Gesamtzahl der Funktionsaufrufe schon im nulldimensionalen Fall in der Größenordnung von 10^5 liegt. Dadurch können $(2N \cdot n_r)$ Auswertungen von Gl. (2.56) und Gl. (2.58) eingespart werden, wobei n_r die Größe des Reaktionsmechanismus ist. Was in dem gezeigten Fall für die Berechnung von k_f und k_r der ca. 10^6 -fachen Auswertung der Exponentialfunktionen entsprechen würde.

4.2.3 Analytische Behandlung der Jacobi-Matrix des chemischen Differentialgleichungssystems in LSODE

Zur Lösung von Gl. (4.6) mit LSODE muss der geschätzte Wert $\dot{\varphi}_i$ der BDF Methode (vgl. Gl. (3.100)) mit der Newton-Raphson Methode korrigiert werden [107]. Dafür muss die Funktional- bzw. Jacobi-Matrix des Differentialgleichungssystems gebildet werden. Diese enthält alle partiellen Ableitungen des Funktionssystem f_i für $i = 1, 2, \dots, M$

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\varphi)}{\partial \varphi_1} & \frac{\partial f_1(\varphi)}{\partial \varphi_2} & \dots & \frac{\partial f_1(\varphi)}{\partial \varphi_N} \\ \frac{\partial f_2(\varphi)}{\partial \varphi_1} & \frac{\partial f_2(\varphi)}{\partial \varphi_2} & \dots & \frac{\partial f_2(\varphi)}{\partial \varphi_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_M(\varphi)}{\partial \varphi_1} & \frac{\partial f_M(\varphi)}{\partial \varphi_2} & \dots & \frac{\partial f_M(\varphi)}{\partial \varphi_N} \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

wobei die abhängige Variable $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N)^T$ ist. Der Löser stellt hierfür zwei unterschiedliche Möglichkeiten zur Verfügung, um J zu berechnen.

1. Numerisches Verfahren mit Differenzenquotienten
2. Benutzereigene Funktion

Das numerische Verfahren bestimmt die Einträge der Matrix (j_{kl}) zum Zeitpunkt $t + \Delta_t$ über den Vorwärtsquotienten zu

$$(j_{lm}) \approx \frac{f_l(c_l^{[n]} + \delta_{lk} \Delta c_m) - f_l(c_k^{[n]})}{\Delta c_m}, \quad k = 1, \dots, \text{ns}. \quad (4.17)$$

Die Konzentration $c_l^{[n]}$ entspricht der l -ten Spezies bzw. Komponente von c bei der n -ten Newton Iteration. Die Schrittweite ist durch Δc_m gegeben, die über

$$\Delta c_m = \max(\sqrt{\varepsilon} |c_m^{[n]}|, \text{atol}) \quad (4.18)$$

bestimmt wird [107]. Die Maschinengenauigkeit ist durch ε beschrieben, die für den Variablentyp double precision in $\mathcal{O}(10^{-15})$ liegt. Ist die Konzentration $c_m \approx 0$ wird die absolute Toleranz für die Schrittweite herangezogen. Für die vollständige Berechnung von J werden daher insgesamt $(n_s + 1)$ Funktionsaufrufe benötigt. Es ist zu beachten, dass ein Funktionsaufruf die Berechnung aller Quellterme über den kompletten Reaktionsmechanismus beinhaltet. Dieses Verfahren kann sehr rechenintensiv werden, vor allem wenn die Anzahl der Spezies sehr groß wird.

Daher ist es sinnvoll auf eine Benutzeroutine zurückzugreifen, die J analytisch auswertet. Die isotherme Behandlung von $\bar{\omega}_k$ erleichtert die Bildung der partiellen Ableitungen, da sowohl die Reaktionskonstanten wie auch die Molenkonzentration über das ideale Gasgesetz von der Temperatur abhängig sind. Schließlich erhält man mit Gl. (2.53) für

$$\left. \frac{\partial \dot{r}_k}{\partial c_m} \right|_{T=\text{konst}} = \sum_{i=1}^{\text{nr}} \nu_{ki} \frac{\partial q_i}{\partial c_l}. \quad (4.19)$$

Für die Fortschrittsrate q_i ergibt sich

$$\frac{\partial q_i}{\partial c_l} = \frac{\partial \mathcal{C}_i}{\partial c_l} \mathcal{R}_i + \frac{\partial \mathcal{R}_i}{\partial c_l} \mathcal{C}_i, \quad (4.20)$$

wobei \mathcal{C}_i dem Stoßparameter bzw. dem Vorfaktor für druckabhängige Reaktionen entspricht und \mathcal{R}_i die Differenz aus Hin- und Rückreaktion ist [113]. Für "normale" Elementarreaktionstypen sind die partiellen Ableitungen von $\mathcal{C}_i = 1$ gleich Null. Ist die Reaktion i durch einen Stoßparameter modifiziert, ergibt sich für den ersten Term aus Gl. (4.20)

$$\frac{\partial \mathcal{C}_i}{\partial c_l} = \alpha_{il}. \quad (4.21)$$

Für die Behandlung des Vorfaktor bei druckabhängigen Reaktionen (vgl. Gl. (2.66)) ist die Ableitung durch

$$\frac{\partial \mathcal{C}_i}{\partial c_l} = \frac{1}{(1 + p_{ri})^2} F_i \frac{\partial p_{ri}}{\partial c_l} + \frac{p_{ri}}{(1 + p_{ri})} \frac{\partial F_i}{\partial c_l} \quad (4.22)$$

gegeben. Die Ableitung des reduzierten Druckes p_{ri} ist proportional zu Gl. (4.21). Allerdings ist der zweite Term von Gl. (4.22) je nach Behandlung von F_i relativ kompliziert. Legt man die Form von Lindemann zugrunde ist $F_i = 1$ und die Ableitung ergibt Null. Bei der Behandlung nach Troe greift man auf Gl. (2.68) zurück, sodass

$$\frac{\partial F_i}{\partial c_l} = F_i \ln F_{\text{cent}} \left(\frac{k_{i,0} \alpha_{il}}{k_{i,\infty}} \right) \left(\frac{2 (\log_{10} p_{ri} + \eta_1) (2\eta_3 (\log_{10} p_{ri} + \eta_1) - \eta_2)}{p_{ri} \ln 10 (\eta_2 - \eta_3 (\log_{10} p_{ri} + \eta_1))^3 \eta (p_{ri})^{-2}} \right) \quad (4.23)$$

ergibt, wobei die Ableitung von F_{cent} nach den Konzentrationen gleich Null ist (vgl. Gl. (2.69d)).

Die Ableitung von \mathcal{R}_i folgt direkt aus Gl. (2.54).

$$\frac{\partial \mathcal{R}_i}{\partial c_l} = \frac{1}{c_l} \left(\nu'_{li} k_{fi} \prod_{j=1}^{n_s} c_j^{\nu'_{ji}} - \nu''_{li} k_{ri} \prod_{j=1}^{n_s} c_j^{\nu''_{ji}} \right) \quad (4.24)$$

Vergleicht man die numerische Lösung mit dem analytischen Ansatz zur Berechnung von J , lässt sich zeigen, dass die Anzahl der Rechenoperationen im letzteren Fall nicht viel höher sind, als eine einmalige Auswertung der Rechthandseite von Gl. (4.6). Besteht der Reaktionsmechanismus ausschließlich aus Elementarreaktionen bei denen der Vorfaktor \mathcal{C}_i konstant bzw. durch eine Linearkombination der einzelnen Konzentrationen bestimmt ist, setzt sich der Mehraufwand pro Reaktion aus weiteren $2n_s$ Rechenoperationen zusammen. Durch diese Maßnahme lassen sich ca. $n_s - 1$ Funktionsaufrufe zur Berechnung von J vermeiden. Angewandt auf dem Reaktionsmechanismus von Smooke beansprucht die analytische Lösung nur ca. 13 % der Rechenzeit im Vergleich zur numerischen Bestimmung.

In Abb. 4.3 sind beide Verfahren bzgl. der Anzahl der Auswertungen der Rechthandseite von Gl. (4.6) miteinander verglichen. Es wurde das gleiche Beispiel wie in Abb. 4.2 verwendet, wobei der Gesamtaufwand inklusive der Initialisierung wiedergegeben wurde, um

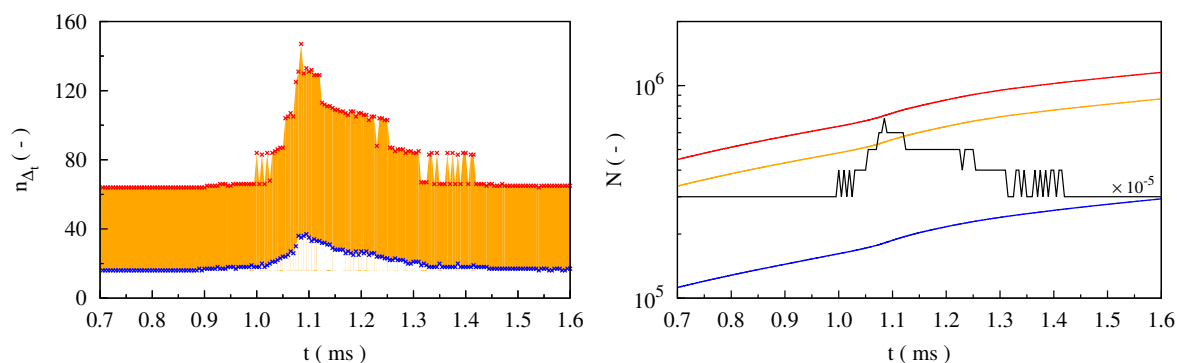


Abbildung 4.3 Isotherme Verbrennung wie in Abb. 4.2 mit numerischer (rot) und analytischer (blau) Berechnung von J in LSODE. Links: Funktionsaufrufe pro Zeitschritt; Rechts: Gesamtzahl der Funktionsaufrufe, J Berechnungen pro Zeitschritt (schwarze Linie)

die Unterschiede deutlich hervorzuheben. Es werden keine signifikanten Änderungen bei der Anzahl der Iterationen bzgl. der numerischen Integration nach der Zeit festgestellt. Das ist zu erwarten, da die Jacobi-Matrix keinen direkten Einfluss auf die Schrittweitenbestimmung der Zeitdiskretisierung hat. Da die Aktualisierung von J beider Methoden in gleichem Umfang erfolgt, lässt sich folgern, dass sich die Konvergenzrate der Gl. (3.100) ähnlich verhält und die Einträge der Matrix je nach Genauigkeit von Gl. (4.18) gleich sind. Dieses Verhalten ist unter anderem ein Indikator um zu überprüfen, ob die Implementierung von Gl. (4.19) in der entsprechenden Routine für LSODE erfolgreich vorgenommen ist.

Beide Simulationen unterscheiden sich aber deutlich in der Anzahl der Funktionsaufrufe. Allein durch die Initialisierung ist der Mehraufwand des numerischen Verfahrens um den Faktor viermal höher als für die analytische Behandlung. Während für das Verfahren mit der analytischen Lösung maximal 40 Funktionsaufrufe im Bereich der Verbrennung nötig sind, steigt die Anzahl beim numerischen Verfahren bis auf ca. 160 an. Vergleicht man die Anzahl der benötigten Berechnungen von J mit den Funktionsaufrufen, erkennt man das Letztere mit dem Faktor n_s gegenüber der analytischen Lösung zunehmen, was durch Gl. (4.17) zu erwarten ist. Die Differenz der beiden Methoden ist durch die orangefarbene Fläche sichtbar gemacht. Die Gesamtzahl der Funktionsaufrufe beider Verfahren sowie der Differenz sind im rechten Schaubild dargestellt. Man erkennt das bei $t = 1.6$ ms die Rechthandseite von Gl. (4.6) für das numerische Verfahren ca. 10^6 öfter gegenüber der analytischen Methode ausgewertet werden muss (orangefarbene Linie).

Die Einsparungen an Rechenzeit nehmen allerdings nicht um den gleichen Faktor ab, wie das die Funktionsaufrufe in LSODE vermuten lassen. Der Grund hierfür liegt in der Berechnung von J , die in Abb. 4.3 für den analytischen Fall nicht mitberücksichtigt werden. Würde man die Berechnung von J in Abhängigkeit von den Funktionsaufrufen beschreiben, entspräche dies für den Mechanismus von Smooke der zweifachen Auswertung der Rechthandseite von Gl. (4.6). Vergleicht man die komplette Rechenzeit beider Verfahren, welche zur Berechnung des Beispiels benötigt wird, ist die für die analytische Behandlung von Gl. (4.16) um bis zu zweimal geringer als für die numerische Lösung.

Mechanismus	n_s	n_r	n_r/n_s	Rechenzeitreduktion für			
				Jacobi-Matrix		Simulation	
				(%)	F_J ($F_{J,th}$)	(%)	F_S ($F_{S,th}$)
Smooke	16	25	1.57	−86.9	7.6	−51.8	2.1
GRI3.0	53	325	6.13	−95.8	23.9 (25.2)	−81.6	5.4 (7.0)
C2-Mechanismus	25	84	3.36	−89.2	9.2 (11.9)	−67.9	3.1 (3.3)

Tabelle 4.1 Einsparung an Rechenzeit bei Nutzung der analytischen Lösung von J im Vergleich zum numerischen Verfahren (Gl. (4.17)) anhand des Beispiels von Abb. 4.2 für unterschiedliche Mechanismen.

In Tab. 4.1 ist die Reduktion des Rechenbedarfs durch die analytische Behandlung von J für drei unterschiedliche CH_4 -Mechanismen gegenüber gestellt. Qualitativ kann man sagen, dass wenn die Anzahl der Reaktanden zunimmt, der Faktor F zur Reduktion der Rechenzeit steigt. Allerdings muss sich der Faktor mit der Herleitung der analytischen Berechnung von J proportional zu n_s verhalten Gl. (4.17). Nimmt man den Smooke Mechanismus als Referenz, lassen sich in Abhängigkeit der Spezies die Faktoren der anderen Mechanismen durch den linearen Zusammenhang

$$F_{J,th.} \approx \frac{19}{40} \cdot n_s, \quad F_{S,th.} \approx \frac{21}{160} \cdot n_s \quad (4.25)$$

abschätzen. Vergleicht man die theoretischen Werte mit den tatsächlichen Ergebnissen kann die Proportionalität des Rechenaufwandes in Abhängigkeit der Reaktanden als grobe Näherung bestätigt werden. Die Abweichung könnte unter anderem auf die druckabhängigen Reaktionen zurückgeführt werden, welche im Smooke Mechanismus nicht vorhanden sind. Der Mehraufwand kann durch die Ableitungen von \mathcal{C}_i in Gl. (4.22) zustande kommen, wodurch sich eine Abschätzung im Vergleich zu einer druckunabhängigen Reaktion schwierig gestaltet.

Die Reduktion der Rechenzeit durch analytische Behandlung von J im Vergleich zur numerischen Auswertung ist auch für relativ reduzierte Reaktionsmechanismen sichtbar. Besonders für komplexe Reaktionsmechanismen bietet dieser Ansatz eine Möglichkeit diese Kosten signifikant zu senken. Überträgt man diesen Ansatz auf Verbrennungssimulationen mit mehreren 1000 Kontrollvolumen, kann dieser Rechenvorteil ein entscheidender Faktor sein, um die Rechenzeit zu senken. Die Reduktion des Rechenaufwands bei der Initialisierung von LSODE ist dabei der entscheidende Faktor (s. linkes Schaubild von Abb. 4.3).

4.3 Praktische Umsetzung der Integration des chemischen Gleichungssystems in FASTEST

In diesem Abschnitt wird vorgestellt, wie die Integration des chemischen Differentialgleichungssystems Gl. (4.6) und dessen Kopplung in FASTEST, vorgenommen wird. Dabei wird auf, den für steife Differentialgleichungssystem ausgelegten Löser, LSODE (s. Abschnitt 3.4) zurückgegriffen.

Der Fokus wurde auf die Optimierung der Rechenzeit gelegt, weshalb keine vergleichbare Programme zur Berechnung der chemischen Kinetik, wie z.B. CHEMKIN II [76], verwendet wurden (vgl. im Folgenden Abschnitt 5.3). Die Konstruktion einer neuen Programmstruktur gestaltet sich einfacher, als bspw. die gewachsene Struktur von CHEMKIN II vergleichbar effektiv zur Lösung von Gl. (4.6) nutzen zu können. Außerdem wurden in der vorliegenden Version von CHEMKIN mehrere Fehler im Quellcode gefunden, die die Funktionalität des Programmes sowie beim Kompilieren (mit Intel Fortran Compiler 13.1) stark einschränkten. Diese Fehler entstanden vor allem bei Pointervariablen, die nicht initialisiert oder übergeben wurden und regelmäßig zu Speicherzugriffsfehlern führten. Die Fehler sind nicht oberflächlich zu lösen, sondern vermutlich tief in der Programmstruktur verankert. Eine ausführliche Verifikation der gemachten Korrekturen im CHEMKIN-Modul SENKIN wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da CHEMKIN aus den genannten Gründen nicht in Kombination mit FASTEST genutzt wird, sondern lediglich zu Leistungsvergleichen herangezogen wurde.

Die Struktur des chemischen Löser in FASTEST lässt sich in drei Abschnitte gliedern:

1. Verarbeitung der benötigten Daten für den Reaktionsmechanismus
 - Anzahl der Reaktanden und deren Elementarzusammensetzung
 - Parameter der Elementarreaktionen: Nomenklatur der Mechanismus-Dateien
 - Approximation der Gleichgewichtskonstanten K_c mittels Interpolationssplines
 - Berechnung der thermodynamischen Größen (H , S und C_p)
 - Bestimmung der Transportkoeffizienten und deren Interpolation
2. Integration von Gl. (4.6) mit Hilfe von LSODE im Zeitintervall Δ_t .
3. Linearisierung des Quellterms $\bar{\omega}_k$ für die Transportgleichungen in FASTEST

Die letzten beiden Punkten werden in Abschnitt 4.3.2 zusammengefasst, wobei die theoretischen Grundlagen schon in Abschnitt 4.2 erläutert wurden. Im folgenden Abschnitt wird die Umsetzung der Fragestellungen des ersten Punktes ausgeführt.

4.3.1 Verarbeitung der Eingabe- und Steuerdateien

In Abb. 4.4 ist die Aufbereitung der benötigten Daten bei den Berechnungen mit der detaillierten Chemie in FASTEST schematisch abgebildet. Das Schaubild gliedert sich in fall-spezifische Dateien (hellblau), die zum Informationsaustausch mit FASTEST dienen, und den ausführbaren Programmen (blau). Die orangefarbenen Felder beschreiben Operationen die vor der eigentlichen Strömungssimulation einmalig durchgeführt werden. Die Flusspfeile zeigen die Verknüpfungsstruktur und Interaktion der einzelnen Positionen.

Die Aufbereitung der Daten bzgl. des Reaktionsmechanismus sind im linken Teil des Schaubildes zusammengefasst, der durch die transparente hellblaue Fläche geclustert ist. Es ist gezeigt, dass die Eingabe des Reaktionsmechanismus mit den Informationen über die Reaktanden direkt verknüpft ist. Mit der Deklaration der beteiligten Spezies wird

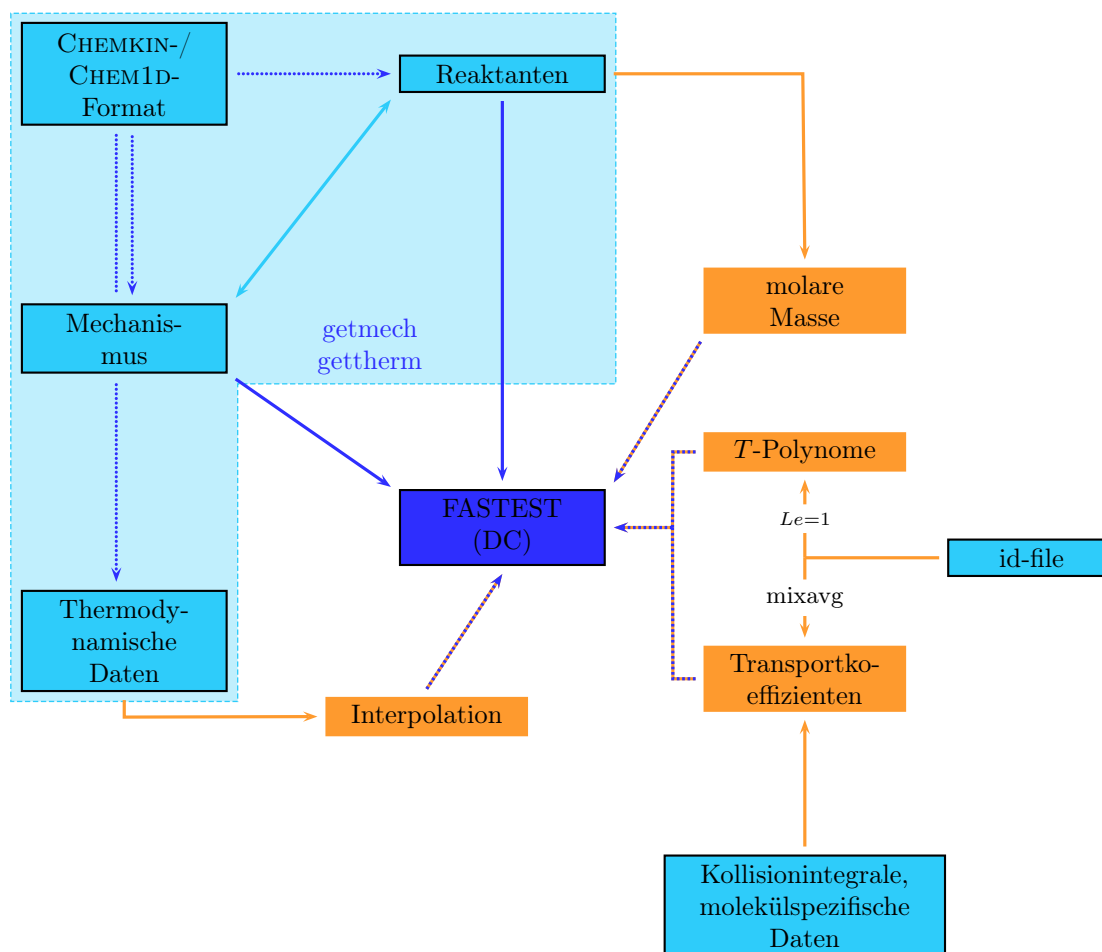


Abbildung 4.4 Umsetzung der Programmstruktur zur Berechnung von detaillierter Chemie in FASTEST (hellblau: Steuerdateien).

eine vorangestellte Elementaranalyse durchgeführt. Daraus folgt für den Einlesevorgang des Mechanismus eine Überprüfung jeder Elementarreaktion auf ihre Konsistenz bzgl. der Elementarzusammensetzung, die auch die stöchiometrischen Koeffizienten mit einschließt. Ist die Gültigkeit der Bedingung in einem Fall verletzt, kann die Simulation nicht fortgesetzt werden und wird dementsprechend abgebrochen. Dies ist der erste Beitrag zur Verifizierung jeder Berechnung mittels der detaillierten Chemie in FASTEST. Das Format der Dateien kann relativ frei gewählt werden, wobei der Bereich der Informationen durch Sektionen gekennzeichnet werden muss. Somit ist es möglich die Deklaration der Reaktanten und des Mechanismus in einer Datei abzufassen. Die Spezies können frei durch Leerzeichen und/oder Kommasatzung voneinander getrennt werden. Bei den Elementarreaktionen des Mechanismus können die Edukte und Produkte jeweils durch die Koeffizienten und dem Additionszeichen auf jeder Seite summiert werden. Die Parameter der Arrhenius-Gleichung Gl. (2.56) werden nach jeder Reaktion in der Reihenfolge A , β und E_a gelistet. Dabei kann zwischen vier verschiedenen Reaktionstypen unterschieden werden: Die Gleichgewichtsreaktionen werden durch ein doppeltes Gleichheitszeichen deklariert, während irreversible Reaktionen durch “ $=>$ ” oder “ $<=$ ” charakterisiert werden. Die druckabhängigen Reaktionen nach Lindemann können durch ein nachgestelltes

“LOW” angezeigt werden und die Behandlung nach Troe, kann durch ein zusätzliches “TROE” beschrieben werden. Die letzten beiden Reaktionstypen finden sich häufig im GRI3.0 Mechanismus. Mit dem externen Programm “getmech” ist es möglich eine entsprechende Eingabedatei für den Mechanismus und die Reaktanden aus den Formaten von CHEMKIN oder CHEM1D zu generieren.

Da meistens für die Gleichgewichtsreaktionen nur die Arrhenius-Parameter der Hinreaktion angegeben werden müssen die Reaktionskonstanten der Rückreaktionen über die Gleichgewichtskonstanten K_c (s. Gl. (2.52)) bestimmt werden. Um Rechenzeit zu sparen, werden diese in FASTEST vor der Simulation mit Hilfe von kubischen Interpolationssplines $f_{spl}(T)$ innerhalb von 300 bis 3000 K approximiert. Es wurde die spezielle Randbedingung $f''_{spl}(T_1) = f''_{spl}(T_{N_f}) = 0$ gewählt, welche als natürliche Splines bekannt sind [12]. Das Gleichungssystem zur Bestimmung der Parameter von f_{spl} wurde mit Hilfe von LAPACK gelöst [1]. Durch diese Approximation lassen sich die mathematischen Rechenoperationen von Gl. (2.52) zu denen einer kubischen Funktion reduzieren. Wird zusätzlich das Temperaturintervall äquidistant aufgelöst, kann auf eine Suchfunktion zur Bestimmung der entsprechenden Stützstelle verzichtet werden. Die Anzahl der Knotenpunkte N_f kann in FASTEST frei gewählt werden und wurde für die in dieser Arbeit gezeigten Simulation auf 200 festgelegt.

An die Einleseroutine des Mechanismus schließen sich die Daten für die thermodynamischen Größen an. Diese beinhalten die Parameter für die Enthalpie, der Entropie und der Wärmekapazitäten, welche sich auf die Standardbedingungen beziehen. Dabei kann auf die Datenzusammenstellung des National Institute of Standard and Technology (NIST) zurückgegriffen werden, welche die thermodynamischen Größen als Polynom-Fits der einzelnen Spezies in Abhängigkeit der Temperatur bzw. ihrer reduzierten Form $T_r = T/1000$ K wiedergeben [23, 6, 7].

$$C_p = a_1 + a_2 T_r + a_3 T_r^2 + a_4 T_r^3 + \frac{a_5}{T_r^2} \quad (4.26a)$$

$$H_s = a_1 T_r + \frac{1}{2} a_2 T_r^2 + \frac{1}{3} a_3 T_r^3 + \frac{1}{4} a_4 T_r^4 - \frac{a_5}{T_r} + a_6 - a_8 \quad (4.26b)$$

$$S = a_1 \ln T_r + a_2 T_r + \frac{1}{2} a_3 T_r^2 + \frac{1}{3} a_4 T_r^3 - \frac{a_5}{2 T_r^2} + a_7 \quad (4.26c)$$

Hierbei entspricht H_s der Änderung zur Standardbildungsenthalpie H_f° (vgl. Gl. (2.29)), die in Gl. (4.26b) durch den Parameter a_8 beschrieben ist. Die Einheiten beziehen sich auf das Internationale Einheitensystem (SI) und ihrer molaren Abhängigkeit, wobei H_s in kJ angegeben wird [129]. Des Weiteren bietet FASTEST auch die Möglichkeit auf die sogenannten NASA-Polynome zurückzugreifen, welche in direkter Abhängigkeit zur Temperatur stehen [89, 13, 14].

$$\frac{C_p}{R} = \alpha_1 + \alpha_2 T + \alpha_3 T^2 + \alpha_4 T^3 + \alpha_5 T^4 \quad (4.27a)$$

$$\frac{H}{RT} = \alpha_1 + \frac{1}{2} \alpha_2 T + \frac{1}{3} \alpha_3 T^2 + \frac{1}{4} \alpha_4 T^3 + \frac{1}{5} \alpha_5 T^4 + \frac{\alpha_6}{T} \quad (4.27b)$$

$$\frac{S}{R} = \alpha_1 \ln T + \alpha_2 T + \frac{1}{2} \alpha_3 T^2 + \frac{1}{3} \alpha_4 T^3 + \frac{1}{5} \alpha_5 T^4 + \alpha_7 \quad (4.27c)$$

Im Vergleich zu Gl. (4.26), beziehen sich die thermodynamischen Größen auf die allgemeine Gaskonstante R , wodurch die Koeffizienten der Polynome keiner physikalischen Einheit zugrunde liegen. Da die Koeffizienten der Polynome oft anhand mehrerer Temperaturintervalle angegeben werden, müssen diese explizit in der Eingabedatei gekennzeichnet werden. Im Anschluss an den Einlesevorgang werden die Größen in einem Temperaturbereich von 300 bis 3000 K an ein Polynom sechsten bis achten Grades approximiert. Die Ausgleichsfunktion f_{fit} wird mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt, die durch die Forderung

$$\min(\text{Res}) \stackrel{!}{=} \sum_{n=1}^{N_f} g(T_n) [f_{\text{fit}}(T_n) - \{C_p, h, S\}(T_n)]^2 \quad (4.28)$$

definiert ist. Die Funktion f_{fit} ist so zu wählen, dass eine minimale Abweichung Res der approximierten Werte gegeben ist [12]. Zwar könnte mit Gl. (4.26) und Gl. (4.27) eine analytische Lösung von Gl. (4.28) gegeben werden, allerdings ist es in diesem Fall sinnvoll auf die numerische Lösung zurückzugreifen. Daher konnte auch die Umsetzung im Programmcode mit dem etablierten Softwarepaket von LAPACK vorgenommen werden [1]. Die Stützstellen N_f werden mit der Funktion $g(T)$ der Tschebyscheff'sche Polynome gewichtet, um die Überschwüngen von höher-gradigen Polynomen zu minimieren bzw. dämpfen.

$$g(T) = \frac{1}{\sqrt{1 - \chi(T)^2}}, \quad \text{mit } \chi(T) = \frac{2T - (T_H + T_L)}{T_H - T_L} \quad (4.29)$$

Die Tatsache der Approximation der thermodynamischen Größen begründet sich analog zu K_c in der Maßnahme zur Minimierung der Rechenkosten. Da in FASTEST der Energietransport über die Enthalpie abgebildet wird, muss die Temperatur durch die Nullstellenbestimmung mittels Bisektions- oder Newton Verfahren aus den entsprechenden Polynomen bestimmt werden. Somit wäre bei direkter Verwendung der NIST- oder NASA-Polynome eine Abfrage nötig, um das entsprechende Temperaturintervall von jedem Reaktanden zu ermitteln. Da sowohl beide Verfahren zur Bestimmung der Nullstellen iterativ sind, müsste diese Abfrage mehrmals in jeder Zelle erfolgen. Solche Vergleiche für Gleitkommazahlen sollten in iterativen Verfahren und/oder langen Schleifen, wie z.B. über alle Kontrollvolumen, im Programmcode nach Möglichkeit vermieden werden, da diese in der Summe einen großen Teil des Rechenaufwandes ausmachen können. Damit ist durch die Approximation der thermodynamischen Größen diese Art der Optimierung in FASTEST an entsprechender Stelle ermöglicht.

Für die Simulationen der detaillierten Chemie kann zwischen zwei Diffusionsmodellen gewählt werden, die in der FASTEST-Steuerdatei gewählt werden müssen. Zum Einen kann die Approximation mit der konstanten Lewis-Zahl ($Le = 1$) verwendet werden, in welchem die Transportkoeffizienten über eine einfache Formulierung für Brennstoff-Luft-Gemische abhängig von T approximiert werden [97, 125]:

$$\frac{\mu}{c_p} = 1.67 \cdot 10^{-8} \left(\frac{T}{298 \text{ K}} \right)^{0.51} \quad \text{kg}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (4.30a)$$

$$\frac{\lambda}{c_p} = 2.58 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{298 \text{ K}} \right)^{0.69} \quad \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad (4.30b)$$

wobei c_p der Wärmekapazität der Mischung entspricht. Der Diffusionskoeffizient lässt sich entsprechend mit ρ und der konstanten Lewis-Zahl über die Wärmeleitfähigkeit mit Gl. (2.18) bestimmen.

$$D_{\text{mix}} = \frac{\lambda_{\text{mix}}}{\rho c_p} \quad \text{m}^2 \text{s}^{-1} \quad (4.30c)$$

Zum Anderen kann auf ein Modell der Diffusion zurückgegriffen werden, welches sich dem Fick'schen Gesetz ähnelt (vgl. Gl. (2.15)). Dafür werden die gemittelten Diffusionskoeffizienten verwendet, die mit Hilfe der binären Diffusionskoeffizienten durch Gl. (2.38) berechnet werden können. Die hierfür benötigten Kollisionsintegrale, Moleküldurchmesser und die entsprechende Wechselwirkungspotentiale (z.B. Lennard-Jones-(12,6)-Potential) müssen zusätzlich für jede Spezies an FASTEST übermittelt werden. Die Viskosität wird in diesem Fall durch Gl. (2.40) berechnet, während die Wärmeleitfähigkeit über Gl. (2.45) bestimmt wird. Auch hier bietet sich zur Reduktion der Rechenzeit eine vorläufige Interpolation der Koeffizienten in einem Temperaturintervall an, wie das auch für die thermodynamischen Größen vorgenommen wurde. Hierfür werden in Literatur die folgenden Polynome, die sowohl eine logarithmische Abhängigkeit der Transportkoeffizienten sowie der Temperatur besitzen, angeführt [75]. Damit folgt für die Viskosität

$$\ln \mu_k = \sum_{i=1}^{p+1} a_{i,k} (\ln T)^{i-1}, \quad (4.31a)$$

sowie für die Wärmeleitfähigkeit

$$\ln \lambda_k = \sum_{i=1}^{p+1} b_{i,k} (\ln T)^{i-1} \quad (4.31b)$$

Die binären Diffusionskoeffizienten lassen sich ebenfalls durch paarweise Variation der Reaktanden mit

$$\ln D_{kj} = \sum_{i=1}^{p+1} d_{i,kj} (\ln T)^{i-1} \quad (4.31c)$$

$$(4.31d)$$

approximieren, wobei $D_{kj} = D_{jk}$ gilt. Es wird dabei auf die gleiche Methode wie in Gl. (4.28) zurückgegriffen. Die Ordnung der Polynome ist durch p gegeben, wobei für $p \geq 3$ der Fehler durch die Interpolation in der Regel unterhalb von 1 % liegt [75].

4.3.2 Kopplung der Subintegration von DC mit FASTEST

Dieser Abschnitt soll eine Einordnung der Kopplung zwischen der detaillierten Chemie, die mit Hilfe von LSODE berechnet wird, und FASTEST geben. Anhand des Fließdiagramms von Abb. 4.4 ist schematisch der komplette Ablauf eines Zeitschrittes dargestellt. Dabei sind die numerischen Integrationsverfahren in Blau gegeben, während die einzelnen Stufen der Runge-Kutta Methoden in Hellblau gekennzeichnet sind. Die einzelnen

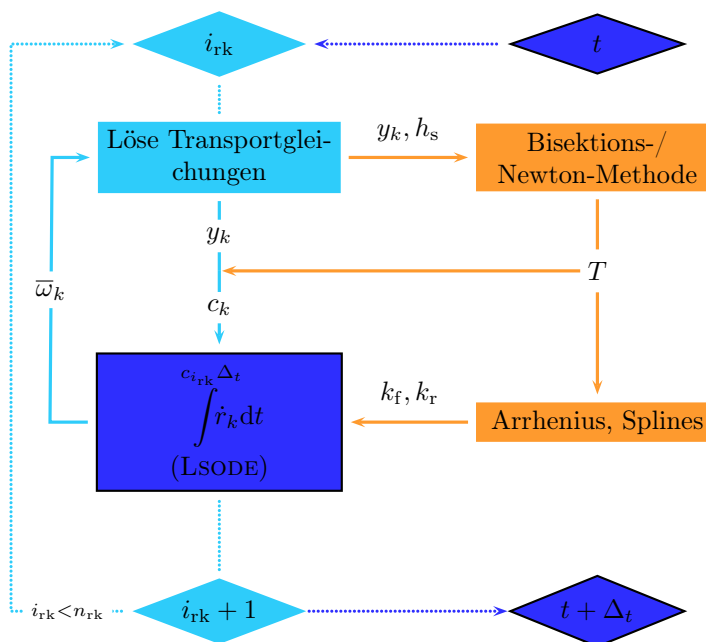


Abbildung 4.5 Schematische Darstellung der Kopplung zwischen dem gemittelten Quellterm $\bar{\omega}_k$ und FASTEST (dunkelblau: Integration nach der Zeit, hellblau: RK-Schritt).

Arbeitsschritte die für Berechnung des chemischen Quellterms benötigt werden, sind in Orange hervorgehoben.

Zu Beginn eines Zeitschrittes werden die Transportgleichungen für die Skalare, die Enthalpie und den Impuls gelöst, welche jeweils die Zwischenergebnisse des nächsten Runge-Kutta Schrittes bereitstellen. Im direkten Anschluss daran wird aus der aktualisierten Enthalpie h_s und der Zusammensetzung der Gasphase y_k die Temperatur über ein Bisektions- oder Newton Verfahren bestimmt (s. hierzu Gl. (4.26) und Gl. (4.27)). Anhand von T können nun die Reaktionskonstanten über den Ansatz von Arrhenius (k_f) und durch die approximierten Gleichgewichtskonstanten (k_r) berechnet werden. Es sei an dieser Stelle auch erwähnt, dass die Dichte und Transportkoeffizienten aktualisiert werden. Somit sind alle Größen vorhanden, um das DGL Gl. (4.6) mit Hilfe von LSODE innerhalb eines Runge-Kutta-Schrittes zu lösen, wobei die Integrationszeit abhängig von den Verfahrensparametern ist (s. Tab. 3.2). Dabei wird auf das BDF-Verfahren des DGL-Lösers zurückgegriffen, wobei die theoretischen Grundlagen in Abschnitt 3.4 behandelt worden sind. Die entsprechenden numerischen Einstellungen hinsichtlich der Anforderungen an das DGL wurde exemplarisch schon in Abschnitt 3.6.2 anhand eines fiktiven chemischen Systems gezeigt. Allerdings ist eine Einschätzung zu den numerischen Rechenkosten in Abschnitt 4.2.2 gegeben worden. Nach der Subintegration des chemischen DGLs wird der Quellterm linear durch Gl. (4.10) approximiert. Danach ist ein Runge-Kutta Schritt i_{rk} abgeschlossen und beginnt wieder mit der Lösung der Transportgleichungen. Die Schleife wiederholt sich so lange bis die Stufenanzahl n_{rk} des Verfahrens erreicht ist. Mit dieser endet auch die numerische Integration eines Zeitschrittes in FASTEST.

Kapitel 5

Verifikation der detaillierten Chemie in FASTEST

Dieses Kapitel verifiziert die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Erweiterungen in FASTEST. Damit bildet dieser Abschnitt das Fundament zur Belastbarkeit der erhaltenen Ergebnisse, welche mit der detaillierten Chemie berechnet wurden. Der Hauptteil der Verifizierungssimulationen wird anhand von eindimensionalen Vormischflammen abgebildet und beschrieben. Zu Beginn des Kapitels wird die laminare Flammgeschwindigkeit s_L hinsichtlich der Variation des Mischungsverhältnisses Φ untersucht. Dabei werden der reduzierte Mechanismus von Smooke und der komplexere Mechanismus GRI3.0 herangezogen [125, 124]. Eine Variation der verwendeten Diffusionsmodelle wird ausschließlich für die reduzierte Form durchgeführt. Dabei werden die Ergebnisse mit Referenzlösungen von CHEM1D und Experimenten sowie Berechnungen mit dem FGM-Modell verglichen. In Anschluss daran wird die Abhängigkeit von s_L in Bezug auf die Auflösung des Rechengebietes dargestellt. Hierbei wird ebenfalls ein Vergleich mit dem FGM-Modell hergestellt. Der folgende Abschnitt des Kapitels befasst sich mit den Rechenkosten, die bei den Berechnungen mit der komplexen Reaktionskinetik entstehen. Eine Einordnung wird im Vergleich zu CHEMKIN II gegeben, wobei hierfür auf nulldimensionale Simulationen (“idealer Mischungsreaktor”) zurückgegriffen wird. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die physikalische Einordnung dieser Simulationen aufgrund der isothermen Annahmen zur Berechnung des Quellterms in FASTEST nicht von entscheidender Bedeutung ist. Eine mögliche Verknüpfung würde die Zündverzugszeit bieten, allerdings liegt der Fokus des Abschnittes auf der Darstellung der Effizienz in Bezug auf die Rechenzeit.

Im letzten Abschnitt wird die Umsetzung der Rosenbrock Methoden im Vergleich zu den expliziten Runge-Kutta Verfahren ausgeführt. Dabei wird in Bezug auf die Stabilität von Letzteren die Reaktionskinetik sowohl mittels der Approximation von Abschnitt 4.2 als auch direkt mit dem Arrhenius Ansatz abgebildet. Während für die Rosenbrock Verfahren auf die Subintegration des Quellterms verzichtet werden kann. Die Darstellung der Umsetzung und Implementierung beziehen sich hauptsächlich auf die theoretischen Grundlagen von Abschnitt 3.3.2 und werden im ersten Teil des Abschnittes abgehandelt. Hinsichtlich der verfahrensspezifischen Jacobi-Matrix J der Rosenbrock Verfahren wird eine Fehlerabschätzung der entsprechenden Annahmen durchgeführt. Neben den eindimensionalen Vormischflammen wird in Anlehnung an die generische Differentialgleichung von Abschnitt 3.6.1 die Verfahrensstruktur der Runge-Kutta Methoden in FASTEST anhand Gl. (3.154) verifiziert.

5.1 Vergleich der laminaren Flammengeschwindigkeit von FASTEST

Die Verifikation des ausgearbeiteten Verfahrens in FASTEST, dass die Verbrennung durch detaillierte Chemie abbildet, wird mit Hilfe von numerischen Referenzlösungen durchgeführt. Dazu werden vorgemischte Flamelets herangezogen, die mit CHEM1D generiert wurden. Die verwendeten Reaktionsmechanismen GRI3.0 und von Smooke wurden in Abschnitt 4.1 vorgestellt.

Eine globale Größe zur Beschreibung von vorgemischten Flammen bildet die laminare Flammengeschwindigkeit s_L , die die Geschwindigkeit darstellt, wie schnell das Brennstoff-Luft Gemisch umgesetzt werden kann bzw. wie schnell die Flammenfront gegen die Strömung anbrennen kann [103]. In der Literatur finden sich unterschiedliche Berechnungsvorschriften, die im Folgenden kurz dargestellt werden.

Die Flammengeschwindigkeit kann über das Integral der Brenngeschwindigkeit ω_F entlang der Normalen \mathbf{n} zur Flammenfront durch

$$s_L = -\frac{1}{\rho_u y_{F,u}} \int_{-\infty}^{\infty} \omega_F d\mathbf{n} \quad (5.1)$$

berechnet werden, wobei y_F den Brennstoffmassenbruch beschreibt und der Subskript u den unverbrannten Zustand kennzeichnet. Entspricht der Verlauf der Konzentration von CO_2 einer stetig steigenden Funktion im Intervall $[\mathbf{n}_0 : \mathbf{n}_n]$, kann Gl. (5.1) durch

$$s_L = \frac{1}{\rho_u y_{\text{CO}_2,v}} \int_{\mathbf{n}_0}^{\mathbf{n}_n} \omega_{\text{CO}_2} d\mathbf{n} \approx \frac{1}{\rho_u y_{\text{CO}_2,v}} \sum_{i=1}^n \omega_{\text{CO}_2,i} \underbrace{|\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_{i-1}|}_{\Delta_n} \quad (5.2)$$

ersetzt werden. Der Subskript v kennzeichnet den verbrannten Zustand. Das negative Zeichen entfällt aufgrund der Tatsache, dass CO_2 im Gegensatz zum Brennstoff nicht verbraucht wird, sondern als Produkt entsteht. Der Massenbruch bezieht sich entsprechend auf die maximale Konzentration von CO_2 , der sich mit obiger Annahme am Ausstrom befindet. Wird das Intervall diskretisiert, kann das Integral durch die Mittelpunkregel numerisch approximiert werden [12]. Die Approximation ist von zweiter Ordnung.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von s_L kann für den eindimensionalen Fall aus der Kontinuitätsgleichung abgeleitet werden.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial x} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0, \quad \Rightarrow \rho u = \text{konst.} \quad (5.3)$$

Das bedeutet, dass der Massenfluss entlang x konstant bleibt und dem Massenstrom an der Einstromrandbedingung gleichgesetzt werden kann [103]. Daraus lässt sich für die Größen an der Ausstromrandbedingung die Bedingung

$$\rho_{\text{out}} (u_{\text{out}} - s_A) = \rho_{\text{in}} (u_{\text{in}} - s_A) \quad (5.4)$$

herleiten. Die Größe s_A beschreibt die absolute Geschwindigkeit der Flammenfront zu einem fixen Punkt des Rechengebiets, die sich aus der Differenz zwischen der Einstromgeschwindigkeit u_{in} und s_L berechnen lässt. Somit kann s_L aus Gl. (5.4) abgeleitet werden

und durch

$$s_L = (u_{\text{out}} - u_{\text{in}}) \left(\frac{\rho_{\text{in}}}{\rho_{\text{out}}} - 1 \right)^{-1} \quad (5.5)$$

berechnet werden.

Aus dem transienten Verhalten der Flammenfront entlang x kann ebenfalls die Flammengeschwindigkeit s_L durch

$$s_L = u_{\text{in}} + \frac{\partial x_F}{\partial t} \approx u_{\text{in}} + \frac{\Delta x_F}{\Delta t_F} \quad (5.6)$$

berechnet werden. Die Flammenposition x_F wird bei Erreichen der Temperatur $T_F = T_{\text{in}} + 200 \text{ K}$ definiert. Die Ableitung kann durch den Differenzenquotient (vgl. Gl. (3.92)) approximiert werden. In diesem Fall wurde auf den rückwärtigen Quotienten von erster Ordnung zurückgegriffen. Da das Zeitintervall Δt_F in FASTEST von der Anzahl der Iterationen abhängig ist und je nach Zeitschrittweite Δt , die in der Größenordnung von 0.01 ms bis 1 ms liegt, resultiert ein numerischer Fehler der Flammengeschwindigkeit von bis zu ca. 0.1 %. Das bedeutet, dass die im Folgenden angegebenen Flammengeschwindigkeiten auf die zweite Nachkommastelle gerundet sind.

Es wurden für die Bewertung von FASTEST insgesamt 19 vorgemischte Flamelets für den reduzierten Mechanismus von Smooke sowie neun Flamelets für den detaillierten Reaktionsmechanismus GRI3.0 berechnet. Für den Fall $Le = 1$ wurde das FGM Modell zum Vergleich hinzugezogen. Die Initialisierung der Simulation wurde so vorgenommen, dass die Länge des Kanals von 2 cm ausreicht, um die Flammengeschwindigkeit zu bestimmen. Dabei wurde das Brennstoff-Luft Gemisch nahe an der Ausstromrandbedingung ($1.7 \text{ mm} \leq x \leq 1.9 \text{ mm}$ je nach u_{in}) an heißer Luft bei $T_{\text{Luft}} = 2200 \text{ K}$ gezündet. Die räumliche Diskretisierung erfolgt mit 2048 KV und 512 KV, was zu einer Gitterweite von $10 \text{ }\mu\text{m}$ bis $39 \text{ }\mu\text{m}$ führt.

Der Bereich des Äquivalenzverhältnisses wurde von 0.5 bis 1.4 bei Smooke bzw. bis 1.3 beim GRI3.0 gewählt. Das Inkrement des Äquivalenzverhältnisses wurde zu 0.05 bzw. 0.1 gewählt. Die Temperatur für die Einstromrandbedingung wurde auf 300 K gesetzt, damit

	Φ (–)	u_{in} (cm/s)	KV (–)	Δx (μm)	Diffusionsmodelle
Smooke	0.5 – 1.4	0.7 $s_{L,\text{th.}}$	512	39	$Le = 1, D_{j\text{m}}$
GRI3.0	0.5 – 1.3		2048	10	$Le = 1$

Tabelle 5.1 Zusammenfassung der veränderlichen Randbedingungen für die Berechnung der eindimensionalen Flamelets.

beträgt die Temperatur zur Bestimmung der Flammenposition $T_F = 500 \text{ K}$.

Um mögliche transiente, numerische Effekte der Simulationen nicht zu vernachlässigen, wurden die Einstromgeschwindigkeiten u_{in} auf 70 % der zu erwartenden Flammengeschwindigkeit bei dem jeweiligen Φ festgelegt. Damit ist gewährleistet, dass die Flamme vom Ausstrom des Kanals in Richtung Einstromrand brennt und damit keine stationäre Lösung bzgl. x_F besitzt.

Die Einstromgeschwindigkeiten u_{in} variieren für $Le = 1$ von 4.3 cm/s im Mageren

bis auf 20.3 cm/s bei Stöchiometrie. Für das Äquivalenzverhältnis $\Phi = 1.4$ beträgt $u_{\text{in}} = 4.6$ cm/s. Beim Diffusionsmodell mit den gemittelten Diffusionskoeffizienten ergibt u_{in} im Mageren gleich 3.8 cm/s, was ca. um 12 % niedriger als bei $Le = 1$ ist. Bei Stöchiometrie steigt u_{in} auf 25.8 cm/s an, während im Fetten diese wieder sinkt und bei $\Phi = 1.3$ einen Wert von 5.7 cm/s erreicht.

Die Simulation wurde solange durchgeführt, bis die berechnete physikalische Zeit größer als 10 ms ist und die Änderung von s_L die Grenze von 0.1 % erreicht oder unterschreitet. Diese wurde oben als numerische Genauigkeit von Gl. (5.6) bestimmt. Die zeitliche Änderung von s_L kann aus der Rückwärtsdifferenz der gemittelten Flammgeschwindigkeit \bar{s}_L

$$\frac{\partial s_L}{\partial t} \approx \frac{|\bar{s}_{L,i} - \bar{s}_{L,i-1}|}{\bar{s}_{L,i-1}} \quad (5.7)$$

approximiert werden, wobei diese durch

$$\bar{s}_{L,i} = \frac{1}{N} \sum_{k=i-N}^i s_{L,k}, \quad \bar{s}_{L,i-1} = \frac{1}{N} \sum_{k=i-2N}^{i-N} s_{L,k} \quad (5.8)$$

berechnet werden. Die Variable N gibt an, wie viel Zeititerationen für die Mittelwertbildung verwendet werden sollen. In den folgenden Fällen wurde diese für alle Simulationen auf 200 festgelegt, was einer physikalischen Zeit von mindestens 0.1 ms entspricht. Die Flammgeschwindigkeiten zum Zeitpunkt k können durch Gl. (5.2), Gl. (5.5) und Gl. (5.6) berechnet werden.

Für die Berechnung der Flammgeschwindigkeit des reduzierten Mechanismus wurden sowohl der Ansatz $Le = 1$ und das Fick'sche Diffusionsmodell mit den gemittelten Koeffizienten D_{jm} verwendet. Während für den GRI3.0 die Berechnung mit der einfachen Diffusionsbehandlung durchgeführt wurde. In Tab. 5.1 sind die veränderlichen Randbedingungen der Simulationen zur Berechnung der eindimensionalen Flamelets mit FASTEST zusammengefasst.

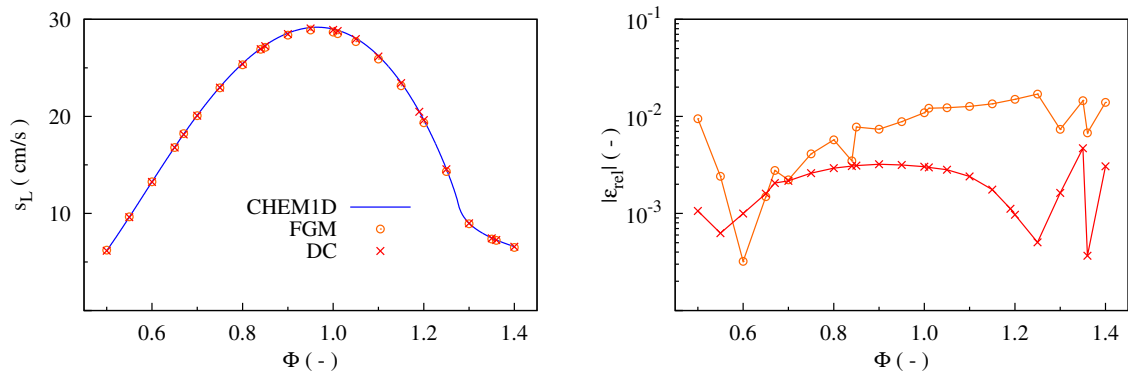


Abbildung 5.1 Flammgeschwindigkeit s_L im Vergleich zwischen FASTEST (Punkte) und CHEM1D (Linie) für $Le = 1$. Links: Reduzierter Mechanismus von Smooke; rechts: relativer Fehler.

5.1.1 Diffusionsmodell mit konstanter Lewis-Zahl

In Abb. 5.1 und Abb. 5.2 sind die laminaren Flammgeschwindigkeiten der beiden Mechanismen für die Behandlung der Diffusion mit konstanter Lewis-Zahl ($Le = 1$) gezeigt.

Die Referenzlösung ist als blaue Linie dargestellt. Die Fehler zur Referenzlösung sind jeweils im rechten Schaubild der Abbildungen dargestellt und berechnet sich durch

$$|\varepsilon_{\text{rel}}| = \frac{|s_L - s_{L,\text{ref}}|}{s_{L,\text{ref}}} \quad (5.9)$$

Man erkennt, dass sowohl das FGM Modell (orange) wie auch die Berechnung der Verbrennung mittels detaillierter Chemie (rot) sehr gute Übereinstimmung bzgl. s_L im gezeigten Äquivalenzbereich aufweisen. Die Flammengeschwindigkeit beträgt im stöchiometrischen Brennstoff-Luft Verhältnis 28.99 cm/s beim reduzierten Mechanismus und 27.92 cm/s beim GRI3.0. Es zeigt sich, dass im Fall der detaillierten Chemie bei $\Phi = 1.0$

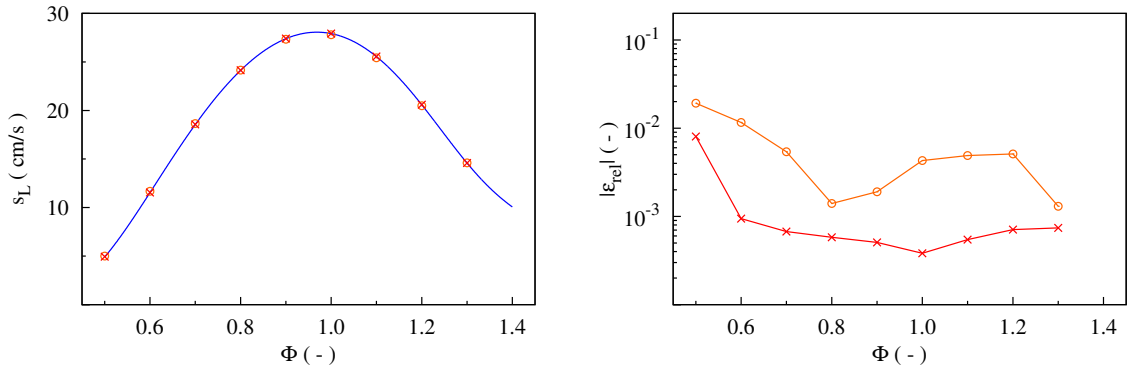


Abbildung 5.2 Flammengeschwindigkeit s_L des GRI3.0 Mechanismus für $Le = 1$ im Vergleich: FASTEST (Punkte) und CHEM1D (Linie).

ein Fehler von 0.2 % (SMOKE) bzw. kleiner als 0.1 % (GRI3.0) im Vergleich zur Referenz berechnet wird. Während für das FGM Modell die Abweichung bei Stöchiometrie im Bereich von 1.0 % liegt. Die Flammengeschwindigkeit wird im Bereich der Stöchiometrie bei beiden Mechanismen unterschätzt. Im gezeigten Äquivalenzbereich liegt der relative Fehler in der Größenordnung von 10^{-2} und die resultierende Fehlerkurve liegt über deren der detaillierten Chemie, wenn der Ausreißer bei $\Phi = 0.6$ nicht betrachtet wird.

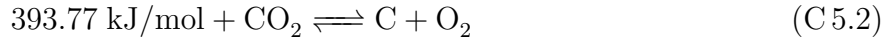
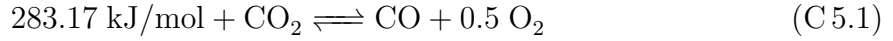
Das unterschiedliche Fehlerverhalten beider Mechanismen kommt aufgrund der unterschiedlichen Gitterweite Δ_x zustande (s. Abschnitt 5.2). Die berechneten s_L liegen unterhalb (ca. 21 %) den experimentell ermittelten Ergebnissen [61]. Deshalb werden die Simulationen mit konstanter Lewis-Zahl im Fall der detaillierten Chemie ausschließlich zur Verifikation von FASTEST sowie als Benchmark-Fälle herangezogen.

Abweichungen zum FGM Modell

Beim FGM Modell lässt sich ein leichter Anstieg des relativen Fehlers mit steigendem Φ zeigen. Dabei könnte zum Einen die numerische Genauigkeit eine Rolle spielen. Den die Differenz zur Referenzlösung wird wesentlich stärker durch dessen Normierung gewichtet (vgl. Gl. (5.9)), da die Flammengeschwindigkeit für $\Phi > 1.2$ auf weniger als 5 cm/s absinkt. Dies könnte durchaus für die leichten Oszillationen der Fehlerkurve im Bereich von fetten Brennstoff-Luft Gemischen verantwortlich sein (s. Abb. 5.1).

Eine anderer Faktor kann auf die Modellannahme zurückgeführt werden, die besagt, dass die Fortschrittsvariable ξ eine stetige und (streng) monoton steigende Funktion in Abhängigkeit der geometrischen Ausbreitung der Flamme sein muss.

In diesem Fall wurde für ξ der Massenbruch von CO_2 gewählt. Kohlendioxid stellt eine sehr beständige Verbindung dar und scheint die Anforderungen zu erfüllen, die im Folgenden durch ξ_{CO_2} definiert wird. Allerdings zerfällt CO_2 bei hohen Temperaturen in CO bzw. C und O_2 [66], das beispielsweise durch die Gleichgewichtsreaktionen



beschrieben werden kann. Beide Reaktionen sind endotherm und beinhalten eine Volumenvermehrung bzgl. des Eduktes CO_2 ($\Delta_R S > 0$). Das bedeutet, dass mit steigender Temperatur (und fallendem Druck) das Gleichgewicht auf die rechte Seite (Prinzip vom kleinsten Zwang, s. Gl. (2.59) und Gl. (2.58)) verschoben wird. Die erste Reaktion beschreibt das Dissoziationsgleichgewicht. Während Letztere als Boudoudard-Gleichgewicht bekannt ist, welchem vor allem bei der Verbrennung von Kohle eine wesentliche Rolle zukommt [66].

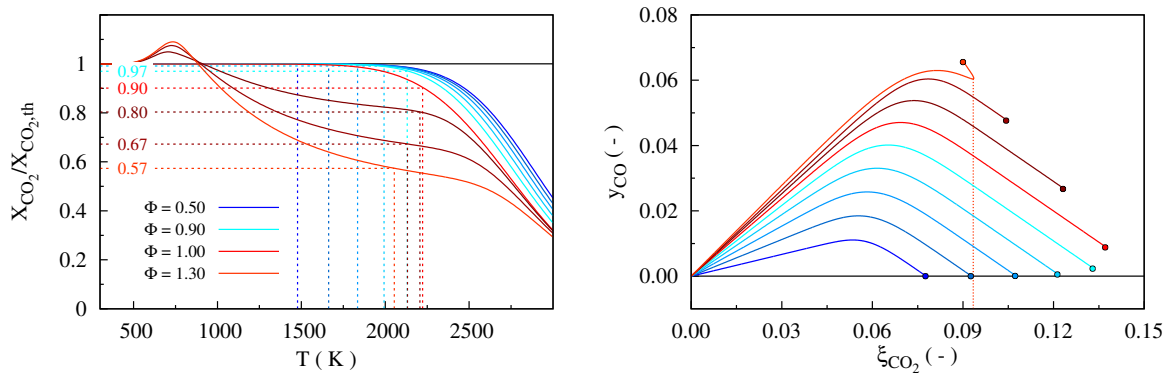
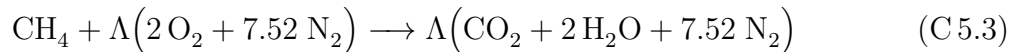


Abbildung 5.3 Links: Gleichgewichtskurven von CO_2 für unterschiedliche Brennstoff-Luft Gemischen in Abhängigkeit der Temperatur; rechts: Abbildung des Massenbruchs von CO durch die Fortschrittsvariable ξ_{CO_2} . Die gestrichelten Linien kennzeichnen T_{ad} bei $T_{\text{in}} = 300 \text{ K}$.

Im linken Schaubild von Abb. 5.3 sind die Gleichgewichtskurven für die unterschiedlichen Brennstoff-Luft Verhältnisse von 0.5 bis 1.3 wiedergegeben. Die Ordinate beschreibt das Verhältnis des Molenbruchs von CO_2 zu seinem theoretischen, maximalen Wert. Dieser lässt sich aus der Umsetzung von CH_4 in ausschließlich CO_2 und H_2O berechnen. Durch die Reaktionsgleichung



kann $X_{\text{CO}_2,\text{th}}$ bestimmt werden, wobei Λ als Luft-Brennstoff Verhältnis definiert ist und den reziproken Wert von Φ darstellt. Der stöchiometrische Faktor von N_2 resultiert aus den Randbedingungen der Berechnung der Flamelets und entspricht in den hier gezeigten Simulationen einer Luftzusammensetzung von 21 Vol – % O_2 und 79 Vol – % N_2 .

Somit können die Gleichgewichtskurven als Näherung herangezogen werden, um den Grad

der unvollständigen Verbrennung bei der entsprechenden Temperatur qualitativ abzuschätzen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem Φ und steigender Temperatur das Gleichgewicht deutlich auf die Seite des CO verschoben wird. Die adiabaten Verbrennungstemperaturen T_{ad} bei $T_{\text{in}} = 300 \text{ K}$ sind durch die gestrichelten Linien bei den jeweiligen Φ gegeben. Daraus lässt sich ableiten, dass bei Stöchiometrie und T_{ad} im Gleichgewicht ca. 10 % von CH_4 nicht vollständig zu CO_2 umgesetzt wurden. Dies entspricht bzgl. dem $X_{\text{CO}_2, \text{th}}$ ca. 0.9 Vol – % von CO im Abgas. Für fettere Brennstoff-Luft Gemische nimmt die Volumenkonzentration von CO_2 weiter ab und beträgt bei $\Phi = 1.3$ noch 57 % des theoretischen Wertes. Aus der Betrachtung der Gleichgewichtskurven lässt sich ableiten, dass die Gültigkeit der FGM Modellannahme, die eine stetig steigende Fortschrittsvariable ξ_{CO_2} im Zustandsraum voraussetzt, für große Φ unwahrscheinlicher wird. Daher ist im rechten Schaubild von Abb. 5.3 der Massenbruch von CO der einzelnen Flamelets in Abhängigkeit der Fortschrittsvariable ξ_{CO_2} dargestellt. Die Werte für das chemische Gleichgewicht bei entsprechendem T_{ad} sind als Punkte dargestellt und stimmen mit den Werten am Ausstromes der Flamelets überein.

Es zeigt sich, dass für $\Phi \leq 1.2$ die Bedingung

$$\xi_{\text{CO}_2} \mapsto \Omega(\xi_{\text{CO}_2}), \quad \{\xi_{\text{CO}_2} \in \mathbb{R} \mid 0 \leq \xi_{\text{CO}_2} \leq \xi_{\text{CO}_2, \text{th}}\} \quad (5.10)$$

erfüllt wird, d.h. der Zustandsraum Ω wird durch die Fortschrittsvariable eindeutig zugeordnet und das FGM Modell ist gültig. Für fettere Brennstoff-Luft Gemische reicht ξ_{CO_2} zur vollständigen Beschreibung des chemischen Systems nicht mehr aus. Dies ist in Abb. 5.3 durch das Flamelet bei $\Phi = 1.3$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass entlang dem Fortschritt der Reaktion der Gleichgewichtswert von $y_{\text{CO}_2} = 0.09$ überschätzt wird (s. gestichelte Linie). Im Anschluss daran kommt es zu einem wiederholten Anstieg der CO Konzentration, welcher sich aus der Dissoziationsgleichgewichtsreaktion von (C 5.1) ableiten lässt. Die Fortschrittsvariable erfüllt in diesem Bereich nicht mehr die Bedingung von Gl. (5.10), wodurch ein falscher CO_2 -Gleichgewichtswert vorhergesagt wird. Dies hat wiederum einen direkten Einfluss auf die Berechnung von s_L (s. Gl. (5.2)).

5.1.2 Diffusionsbehandlung mittels Fick'schem Gesetz

In Abb. 5.4 sind die laminaren Flammengeschwindigkeiten beider Mechanismen bei Verwendung des Fick'schen Diffusionsgesetz gezeigt und mit experimentellen Ergebnissen [61] verglichen.

Im Fall des reduzierten Mechanismus von Smooke lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Lösung von CHEM1D und FASTEST zeigen. Vergleicht man die Simulationen mit den experimentellen Ergebnissen kann man erkennen, dass der Mechanismus für einen Äquivalenzbereich von 0.8 bis 1.0 eine sehr gute Übereinstimmung liefert. Jedoch nimmt der Fehler für magere Mischungsverhältnisse kontinuierlich zu und beträgt bei $\Phi = 0.65$ ca. 32.2 % zum Experiment. Im Bereich der fetten Mischungsverhältnisse ist das Fehlerverhalten wesentlich stärker ausgeprägt. Die maximale Abweichung zeigt sich bei $\Phi = 1.3$ und beträgt über 100 %. Es lässt sich festhalten, dass der reduzierte Mechanismus nur für einen sehr schmalen Äquivalenzbereich eine gute Übereinstimmung des Experiments liefert.

Um die Güte des GRI3.0 Mechanismus zu bewerten, werden zur Vollständigkeit die Lösung von CHEM1D ebenfalls mit dem Experiment im rechten Schaubild von Abb. 5.4

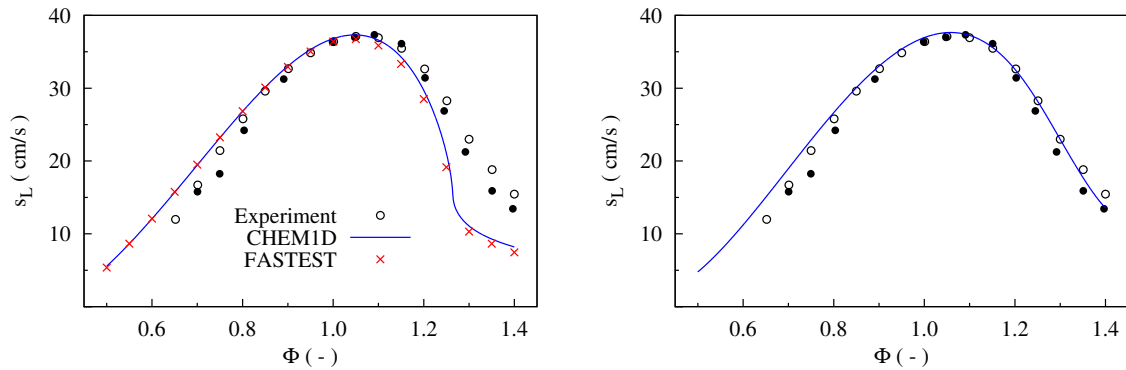


Abbildung 5.4 Flammgeschwindigkeit s_L im Vergleich zwischen FASTEST (Kreuz) und CHEM1D (Linie) mit dem Fick'schen Diffusionsmodell. Experimentelle Ergebnisse sind als Punkte gegeben ([61], [136] (ausgefüllt)). Links: Reduzierter Mechanismus von Smooke; rechts: GRI3.0.

miteinander verglichen. Im Bereich von $0.8 \leq \Phi \leq 1.4$ zeigt der GRI3.0 eine gute Übereinstimmung und sollte somit bei der Berechnung von fetteren Brennstoff-Luft Gemischen herangezogen werden.

5.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Verifikation des Lösungsalgorithmus zur Berechnung der detaillierten Chemie in FASTEST ist bzgl. der laminaren Flammgeschwindigkeit dargelegt worden. Dabei wurden zwei unterschiedliche Behandlungen der Diffusion betrachtet und untersucht. In allen Fällen konnten die Referenzlösungen mit FASTEST wiedergegeben werden. Es zeigt sich, dass bei den Ergebnissen mit konstanter Lewis-Zahl die laminaren Flammgeschwindigkeiten deutlich abweichen. Im stöchiometrischen Fall wird s_L um ca. 20 % im Vergleich zum Fick'schen Modell sowie zu den experimentellen Daten unterschätzt. Womit das einfache Diffusionsmodell ausschließlich zur Verifizierung der Implementierung in FASTEST bzgl. detaillierter Chemie herangezogen wird. Außerdem wurde dargelegt, dass die Fortschrittsvariable ξ_{CO_2} des FGM Modells für fette Mischungsverhältnisse zur Berechnung der Verbrennung nicht ausreicht. Dies wurde anhand dem Gleichgewicht von CO und CO_2 abgeschätzt. Für eine weitere Betrachtung hinsichtlich der Annahmen des FGM-Modells sei auf die Literatur verwiesen [81].

5.2 Anforderungen an die räumlichen Auflösung von vorgemischten, laminaren Flammen

Die Anforderung an die räumliche Diskretisierung durch das numerische Rechengitter zur Beschreibung einer Flamme mittels detaillierten Reaktionsmechanismen soll anhand einer eindimensionalen, adiabaten Vormischflamme bestimmt werden. Da die Flammgeschwindigkeit proportional zum Integral des CO_2 -Quellterms (vgl. Gl. (5.2)) ist, kann diese als Parameter zur Bewertung der Problemstellung herangezogen werden. Dazu kann es zunächst hilfreich sein, die Ausbreitung der Flamme zu ermitteln, um eine grobe Vorstellung der benötigten Gitterweite zu erhalten.

5.2.1 Bewertung der räumlichen Ausdehnung der Flamme

Die räumliche Abmessung einer Flamme kann durch die räumliche Verteilung der Temperatur in Relation gebracht werden. Aus einem eindimensionalen Flamelet kann die Temperatur im Unverbrannten T_u und die resultierte, adiabate Flammentemperatur T_{ad} bestimmt werden und über deren Differenz die Flammendicke durch die Beziehung

$$\delta_L^0 = \frac{T_{ad} - T_u}{\max\left(\left|\frac{\partial T}{\partial x}\right|\right)} \quad (5.11)$$

berechnet werden. Der Maximalwert des Gradienten entspricht dabei dem steilsten Anstieg der Temperatur entlang der Normalen zur Flammenfront. Die Definition von Gl. (5.11) wird als thermische Flammendicke bezeichnet und findet in der Literatur bevorzugt Verwendung [103].

Die Einstromrandbedingungen des Brennstoff-Luft Gemisches werden für alle folgenden Fälle gleich gesetzt. Dabei wird jeweils die Eintrittstemperatur T_{in} auf 300 K gesetzt und der Druck P entspricht 1 atm. In Abb. 5.5 sind in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses die adiabate Flammentemperaturen für die beiden Reaktionsmechanismen GRI3.0 und Smooke miteinander verglichen. Die einzelnen stationären

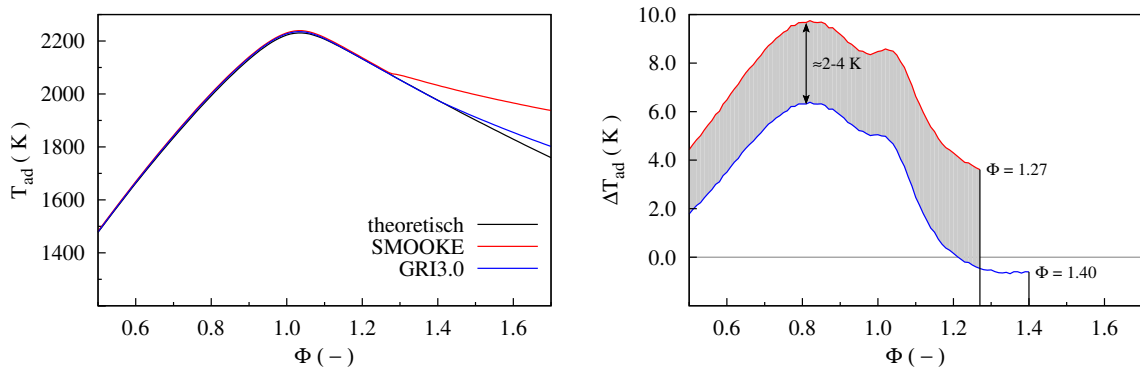


Abbildung 5.5 Links: Adiabate Flammentemperatur in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses der Reaktionsmechanismen **GRI3.0** und **SMOOKE**. In Schwarz ist die Temperatur im chemischen Gleichgewicht ($dH = 0$) dargestellt. Rechts: Unterschied der Temperatur zur theoretischen Lösung. Die graue Fläche zeigt die Abweichung der Reaktionsmechanismen auf.

Flamelets wurden mit CHEM1D mit dem Inkrement $\Delta\Phi = 0.01$ generiert. Die Länge des eindimensionalen Kanals beträgt 10 cm, wobei das Gitter mit 200 Gitterpunkten diskretisiert ist. Die Auflösung erfolgt dynamisch, sodass der reagierende Bereich der Flamme mit Gitterweiten in der Größenordnung von wenigen μm diskretisiert wird.

Es ist zu erkennen, dass die Flammentemperatur bei beiden Mechanismen im Bereich von $0.5 \leq \Phi < 1.3$ relativ gut mit dem chemischen Gleichgewicht übereinstimmen, welches mit dem Gleichgewichtslöser von CHEMKIN II berechnet wurden. Allerdings ist die Temperatur beim reduzierten Reaktionsmechanismus gegenüber dem GRI3.0 um ca. 2 K bis 4 K leicht erhöht (graue Fläche). Dieses Phänomen lässt sich durch die Chemie der Stickoxide NO_x erklären, welche durch die inerte Behandlung von N_2 bei

Smooke nicht berücksichtigt wird.

Da NO_x endotherme Verbindungen ($\Delta H_{f,\text{NO}}^0 = 3009.1 \text{ kJ/kg}$, $\Delta H_{f,\text{NO}_2}^0 = 719.5 \text{ kJ/kg}$) sind [23], wird dem System bei deren Bildung sensible Enthalpie entzogen. Daraus erklärt sich die höhere Flammentemperatur beim Mechanismus von Smooke [4, 144]. Betrachtet man ausschließlich das thermodynamische Verhalten der Stickoxide, so müssen die Konzentrationen dieser mit steigenden Temperaturen zunehmen (s. Abb. 5.6, blaue Linie). Dadurch sollte ΔT_{ad} bzgl. den beiden Mechanismen immer größer werden. Dies ist durch die leichte Spreizung der grauen Fläche von Abb. 5.5 bis zum maximalen T_{ad} bei ca. $\Phi = 1.0$ ersichtlich. Die theoretische Konzentration von NO in reiner Luft bei 2000°C beträgt im Gleichgewicht $0.8 \text{ Vol} - \%$. Jedoch nimmt mit steigender Temperatur die Zerfallsgeschwindigkeit ebenfalls zu, sodass NO in reiner Luft bei 2200°C die maximale Gleichgewichtskonzentration von ca. $1.2 \text{ Vol} - \%$ erreicht [66]. Für Temperaturen größer 2200 K wird die Reaktionskonstante k_{NO}^{-1} des Zerfalls größer als k_{NO} und die maximal erreichbare Konzentration nimmt daher wieder ab (schwarze Linie in Abb. 5.6).

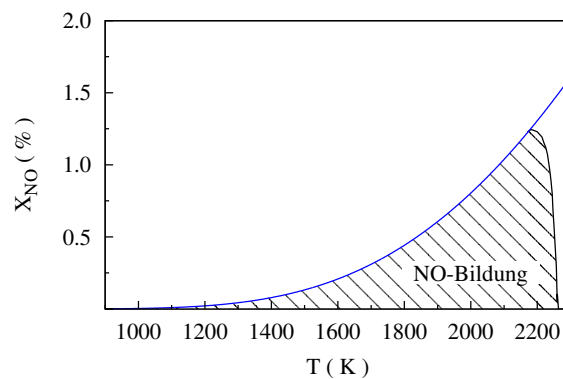


Abbildung 5.6 Bereich der thermischen Bildung von NO aus Luft ($4 \text{ N}_2 + \text{O}_2$). Das thermodynamische Gleichgewicht ist als blaue Linie gegeben, während der tatsächliche Verlauf [66] durch die schwarze Linie beschrieben wird.

Bei der Verbrennung selbst wirken NO_x als Oxidationsmittel. Das Stickstoffdioxid NO_2 hat ein außergewöhnlich hohes Oxidationspotential, dass das von reinem Sauerstoff übertrifft [66]. Besonders in fetten Brennstoff-Luft Gemischen ist die Konzentration von NO_x durch die reduzierende Umgebung, d.h. bei steigenden Konzentrationen von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffe, sehr gering. In mageren Mischungen wirkt aufgrund der niedrigen Verbrennungstemperaturen die Kinetik als limitierender Faktor. Würde man den Unterschied ΔT_{ad} komplett dem Einfluss der NO_x -Chemie zuschreiben, betrüge dieser für $\Phi < 1.3$ maximal 0.3% bezogen auf die niedrigste adiabate Flammentemperatur gekennzeichnet durch die graue Fläche in Abb. 5.5.

Im Bereich der fetten Verbrennung werden die Abweichungen der ermittelten T_{ad} beider Mechanismen von der theoretischen Gleichgewichtslösung mit steigenden Φ größer. Beim reduzierten Reaktionsmechanismus treten die Differenzen ab $\Phi = 1.27$ auf, während der GRI3.0 noch bis zu $\Phi = 1.4$ vergleichbare Werte liefert. Die Zunahme der Abweichung ist für Letzteren nicht so stark ausgeprägt. Eine räumliche Verlängerung des eindimensionalen Kanals, um die Verweilzeit zu erhöhen, bringt keine Veränderung bzgl. T_{ad} hervor. Die physikalische Beschreibung der Kinetik des chemischen Systems wird nicht mehr hinreichend genau erfasst, was durch die Quellterme der einzelnen Spezies über die

Beziehung Gl. (2.53) auf die Temperatur zurück koppelt. Die experimentellen Ergebnisse von Hermanns können diesen Trend anhand der gemessenen Flammengeschwindigkeiten widerspiegeln, die in Abb. 5.4 gezeigt sind. Die weitere Beschreibung beschränkt sich deshalb auf einen Äquivalenzbereich bis maximal $\Phi = 1.4$, damit auch der reduzierte Mechanismus noch im vergleichbaren Temperaturbereich liegt.

Im linken Schaubild von Abb. 5.7 ist der Maximalwert des Temperaturgradienten der frei propagierenden Flamme gegeben, der für die Berechnung der thermischen Flammendicke mit Hilfe Gl. (5.11) der sensitivere Einflussparameter im Vergleich zur Temperaturdifferenz darstellt. Da T_{ad} nicht von dem Diffusionsmodell abhängig ist, sondern eine

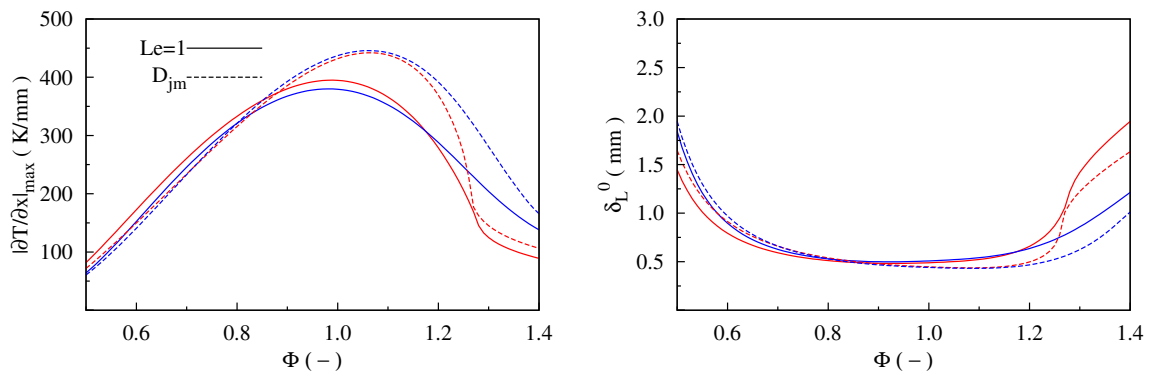


Abbildung 5.7 Maximalwert des Temperaturgradienten (links) und thermische Flammendicke (rechts) bei unterschiedlicher Behandlung der Diffusion für den Mechanismus GRI3.0 und von Smooke.

Größe des Gleichgewichtes ist, wurde diese Unterscheidung in der vorherigen Abb. 5.5 nicht erfasst. Es kann jedoch ein Einfluss beim Verlauf des Temperaturgradienten festgestellt werden. Aufgrund der steigenden T_{ad} nimmt die molekulare, wie auch die thermische Diffusionsgeschwindigkeit zu. Dieses Verhalten kann dem Temperaturverlauf in Abb. 5.5 in Proportionalität gesetzt werden. Das bedeutet, dass vor allem leichte Reaktanden, wie z.B. H, H_2 , \dots , die durch ihre höheren Diffusionskoeffizienten die Kinetik im Unverbrannten stärker beeinflussen können und somit höhere Umsatzraten von Brennstoff ermöglichen. Eine quantitative Aussage bzgl. des Temperaturverlaufs der Flamelets soll an dieser Stelle jedoch nicht getroffen werden.

Vergleicht man die beiden Mechanismen im Fall bei $Le = 1$, lässt sich zeigen, dass für den reduzierten Mechanismus bis zu $\Phi = 1.2$ höhere Gradienten als bei GRI3.0 vorhergesagt werden. Der Schnittpunkt ist das Resultat aus der Beobachtung von Abb. 5.5 und spiegelt die Gültigkeit bzw. Qualität des reduzierten Mechanismus bei diesen Äquivalenzverhältnissen wieder. Die Unterschiede zum GRI3.0 nehmen dann im Anschluss bis $\Phi = 1.27$ stark zu, wobei der weitere Verlauf des Gradienten im Anschluss daran wieder stark abflacht. Dies kann mit den Abweichungen von T_{ad} in Abb. 5.5 in Verbindung gebracht werden.

Der Gradientenverlauf vom GRI3.0 verläuft homogen über den gezeigten Äquivalenzbereich ähnlich wie bei der Temperaturverteilung für T_{ad} . Unregelmäßigkeiten würden erst bei $\Phi > 1.4$ auftreten und dürften, aufgrund der geringeren Abweichung der adiabaten Flammentemperatur, im Vergleich zum reduzierten Mechanismus weniger stark ausgeprägt sein.

Vergleicht man die Temperaturgradienten beider Diffusionsmodelle, zeigt sich bei $\Phi > 0.9$, dass die diffusive Behandlung mit den gemittelten Koeffizienten D_{jm} größere Gradienten liefert, als das bei $Le = 1$ der Fall ist. Der Unterschied beträgt bei Stöchiometrie ca. 20 %. Das Verhalten beider Reaktionsmechanismen sind bis zu $\Phi > 1.1$ in vergleichbarer Größenordnung. Erst bei größeren Äquivalenzverhältnissen kommt es wieder zu einer deutlicheren Abweichung, die mit den Beobachtungen für $Le = 1$ gleichgesetzt werden können. Allerdings ist dieses Verhalten für die komplexere Behandlung der Diffusion stärker ausgeprägt.

Betrachtet man den mageren Bereich des Brennstoff-Luft Gemisches, zeigt sich, dass der Einfluss der Diffusionsmodelle auf das Verhalten des Gradienten bei sinkendem Φ immer geringer wird. Der Grund ist die Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeiten aufgrund niedrigerer Flammentemperaturen. Außerdem sinken aufgrund der geringer werdenden Brennstoffmengen die Konzentrationen an leichten Radikalen, die für die Beeinflussung der Flammgeschwindigkeit mitverantwortlich sind.

Die Berechnung von δ_L^0 kann nun durch Gl. (5.11) vorgenommen werden und ist im rechten Schaubild in Abb. 5.7 gezeigt. Die Flammendicken liegen in der Größenordnung von 0.5 mm im Stöchiometrischen bis 1.5 mm (Smooke) und 1.8 mm (GRI3.0) im mageren Bereich, wobei δ_L^0 bis $\Phi \approx 1.0$ abnimmt und anschließend wieder ansteigt. Dies ist zu erwarten, da im Bereich des stöchiometrischen Verhältnisses die höchste Verbrennungstemperatur resultiert (s. Abb. 5.5) und die Verbrennung am schnellsten abläuft.

Wie schon oben erwähnt, zeigt das Verhalten beider Reaktionsmechanismen in Folge Abweichungen im Bereich von fetten Gemischen. Die thermische Flammendicke steigt auf 1.6 – 1.8 mm im Fall des reduzierten Mechanismus und 1.0 – 1.2 mm beim GRI3.0, was dem Inversen zum mageren Verlauf entspricht. Wie zu erwarten werden für das komplexere Diffusionsmodell kleinere δ_L^0 vorhergesagt. Um die Flamme numerisch hinreichend genau aufzulösen, sollte die Gitterweite Δ_x vor allem bei stöchiometrischen Brennstoff-Luft Gemischen in der Größenordnung von wenigen μm bis maximal 100 μm liegen.

5.2.2 Abhängigkeit der räumlichen Diskretisierung einer vorgemischten Flamme

Wie im vorherigen Abschnitt 5.2.1 gezeigt, liegt die thermische Ausdehnung einer Flamme bei 0.5 – 1.8 mm und eine stöchiometrische, vorgemischte Flamme stellt die strengeren Anforderungen an die räumliche Diskretisierung des Rechengebietes. Deshalb werden im Folgenden nur Mischungen mit $\Phi = 1.0$ betrachtet.

In Abb. 5.8 wird anhand der laminaren Flammgeschwindigkeit s_L der Einfluss der Gitterabhängigkeit gezeigt, wobei s_L durch Gl. (5.2) berechnet wird. Es wurden dabei Gitterweiten von 20 μm bis maximal 400 μm verwendet. Die Anzahl der äquidistanten Kontrollvolumen wurde auf 512 festgelegt. Dadurch variiert die Länge des eindimensionalen Kanals, wobei für die niedrigste Gitterweite Δ_x eine Kanallänge von mindestens 1 cm resultiert. Das würde dem 20-fachen der Flammendicke entsprechen und ist für die folgende Betrachtungen ausreichend. Auf die Unterscheidung der Reaktionsmechanismen

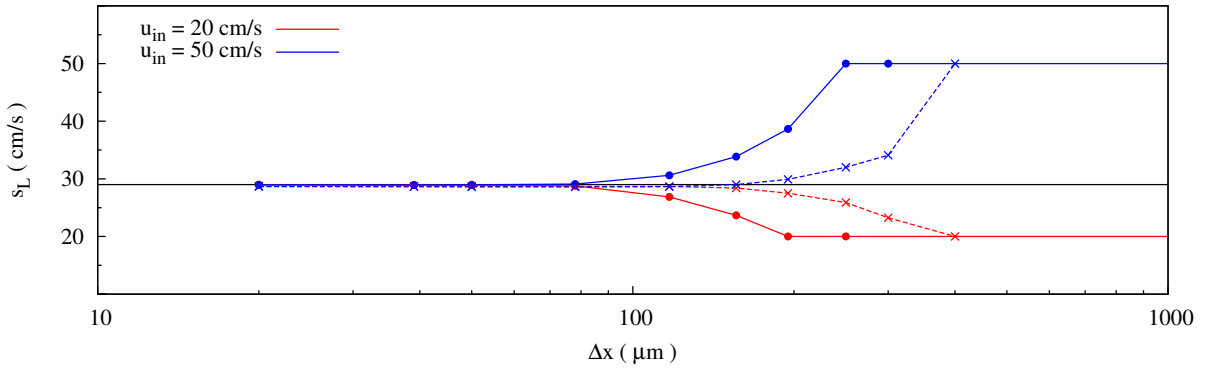


Abbildung 5.8 Flammengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Gitterweite Δ_x bei zwei unterschiedlichen Einstromgeschwindigkeiten im Vergleich zwischen detaillierter Chemie (durchgezogene Linie) und FGM-Modell (gestrichelte Linie).

sowie der Diffusionsmodelle wurde verzichtet, da die Flammendicken in der gleichen Größenordnung liegen und somit die Ergebnisse vergleichbar sein werden. Hierzu können die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1 herangezogen werden, in welchem s_L bei $\Delta_x = 39 \mu\text{m}$ berechnet wurde. Es wurde dementsprechend der Ansatz $Le = 1$ und der reduzierte Mechanismus gewählt. Daraus berechnet sich mit CHEM1D eine laminare Flammengeschwindigkeit von $s_L = 28.99 \text{ cm/s}$ (schwarze Linie), die als Referenzlösung dient. Die Einstromrandbedingung ist so gewählt, dass sie in einem Fall kleiner s_L ist (rote Linie) und umgekehrt (blaue Linie). Des weiteren ist es möglich bei $Le = 1$ die Ergebnisse der detaillierten Behandlung der Kinetik mit den Ergebnissen des FGM Modells (gestrichelte Linie) zu vergleichen.

Es ist zu erkennen, dass die resultierten Flammengeschwindigkeiten der detaillierten Chemie mit einer Auflösung $\Delta_x \leq 78 \mu\text{m}$ nahe dem Referenzwert liegen und die Abweichungen für beide Einstromgeschwindigkeiten unter 0.7 % betragen. Schließlich beträgt die Abweichung bei $\Delta_x = 20 \mu\text{m}$ nur noch 0.1 % und die Flammengeschwindigkeit s_L berechnet sich zu 28.95 cm/s. Mit steigendem Δ_x nehmen die Abweichungen schlagartig zu und stagnieren im Fall für $u_{\text{in}} = 20 \text{ cm/s}$ bei $\Delta_x > 200 \mu\text{m}$ bzw. für $u_{\text{in}} = 50 \text{ cm/s}$ bei $\Delta_x > 250 \mu\text{m}$. Das bedeutet, die Flamme wird nur noch von sehr wenigen Gitterpunkten aufgelöst. Daraus resultiert, dass s_L der Einstromgeschwindigkeit entspricht [83].

Das FGM Modell liefert bis zu einer Auflösung von $\Delta_x = 150 \mu\text{m}$ ein ähnliches Verhalten. Es gilt zu beachten, dass aufgrund der Annahmen des Modells auch für feine Auflösungen die Flammengeschwindigkeit $s_L = 28.68 \text{ cm/s}$ beträgt, was einer Abweichungen von 1.1 % zur Referenz darstellt.

In der Abb. 5.9 bzw. Abb. 5.10 sind die räumlichen Auflösungen des CO_2 -Quellterms (obere Reihe) in Abhängigkeit von unterschiedlichen Δ_x für die detaillierte Chemie sowie deren relativen Fehler (untere Reihe) zur Referenzlösung (schwarze Linie) gezeigt. Die Abweichungen zum Mittelwert werden durch die jeweiligen farbigen Flächen wiedergegeben und repräsentieren die Schwankungen des transienten Verhaltens der Flamme.

Aufgrund der Stagnation von s_L bei $\Delta_x > 200 \mu\text{m}$ bzw. $\Delta_x > 250 \mu\text{m}$ kann bei diesen Auflösungen kein Schwankungsbereich der entsprechenden Größe aufgezeigt werden. Der Fehler bezieht sich auf den Maximalwert von ω_{CO_2} .

$$|\varepsilon_{\text{rel}}| = \frac{|\omega_j - \omega_{j,\text{ref}}|}{\omega_{j,\text{max}}}, \quad j = \text{CO}_2, \text{OH}. \quad (5.12)$$

Die räumliche Darstellung x bezieht sich auf die Flammenposition bei $x = 0$, die durch die Temperatur bei $T = 500 \text{ K}$ festgelegt wurde. Die Ergebnisse des Quellterms wurden jeweils über einen physikalischen Zeitraum von mindestens 10 ms aus den Lösungen der transienten Simulation gemittelt. Das bedeutet, dass sich die Flamme über insgesamt 5 – 105 Kontrollvolumen je nach Auflösung bewegt hat und somit die Schwankungen aufgrund der räumlichen Diskretisierung der betrachteten Größe in der Mittlung vollständig erfasst werden.

Auf der linken Seite sind die Gitterweiten zusammengefasst, die noch sinnvolle Ergebnisse für s_L liefern, während die rechte Seite die größeren Abweichungen repräsentieren.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der CO_2 -Quellterm bis einschließlich $78 \mu\text{m}$ mit Abweichungen von durchschnittlich 1 % relativ gut aufgelöst wird. Dabei ist jedoch zu beobachten, dass der maximale Wert von $120 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{s})$ mit steigender Gitterweite unterschätzt wird. Allerdings wird im weiteren Verlauf der Quellterm wieder überschätzt. Daraus lässt sich ableiten, dass sich die numerischen Fehler der diskreten Integration

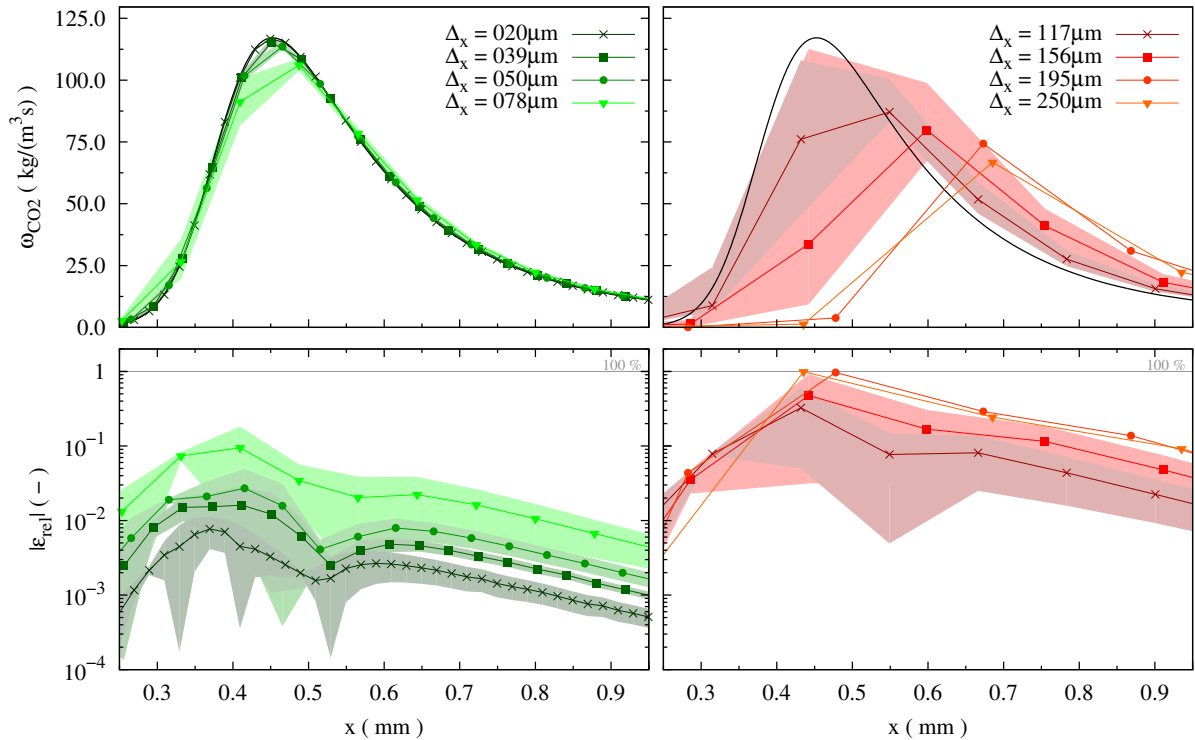


Abbildung 5.9 In der oberen Reihe werden ω_{CO_2} in unterschiedlichen räumlichen Auflösungen bei $u_{\text{in}} = 20 \text{ cm/s}$ miteinander verglichen (Referenz, schwarze Linie), während die linke Seite die Ergebnisse von repräsentativen s_L darstellt. Der relative Fehler ist in der unteren Reihe gezeigt.

aus der Über- und Unterschätzung für die gezeigten Gitterweiten unterhalb von $78 \mu\text{m}$ gegenseitig aufheben. Dieser kann über die räumliche Ausdehnung x als annähernd konstant angesehen werden kann (s. untere Reihe in der Abbildung).

Vergleicht man die beiden Abb. 5.9 und 5.10 hinsichtlich der Fehlerentwicklung kann folgendes festgehalten werden. Im Fall von $u_{\text{in}} < s_L$ nimmt der Maximalwert des Quellterms kontinuierlich ab, wobei sich dessen Position weiter in Richtung größerer x verschiebt. Folglich kommt es für $\Delta_x \geq 117 \mu\text{m}$ zu einer deutlichen Unterschätzung im vorderen Bereich der Flamme. Dabei entsprechen die Beträge der Abweichungen fast dem Maximalwert von ω_{CO_2} der Referenzlösung. Dies führt zu einem Fehlerverhalten, welches sich signifikant von dem für Gitterweiten $\Delta_x \leq 78 \mu\text{m}$ unterscheidet. Der Gesamtumsatz von CO_2 , d.h. $\int \omega_{\text{CO}_2} dx$, nimmt dadurch ab, woraus folgt, dass die Flammengeschwindigkeit sich der Einstromgeschwindigkeit annähert (s. Abb. 5.8).

Im Vergleich zu dem Fall $u_{\text{in}} > s_L$ lässt sich zeigen, dass bei der Abnahme von ω_{CO_2} ein konstanter Wert von ca. $100 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{s})$ erreicht wird, wobei die Position nicht abhängig von der Gitterweite zu sein scheint. Es lässt sich allerdings für diesen Fall sowohl im vorderen als auch hinteren Bereich des Quellterms eine deutliche Überschätzung feststellen. Das Fehlerverhalten scheint über den Bereich des Quellterms annähernd konstant zu sein, wie dies auch für kleinere Gitterweiten der Fall ist. Der relative Fehler befindet sich in der Größenordnung von 1 % bei $\Delta_x \leq 78 \mu\text{m}$ und von ungefähr 30 % bei $\Delta_x > 78 \mu\text{m}$. Da mit steigender Gitterweite der Fehler zunimmt, wird auch in diesem Fall das Integral $\int \omega_{\text{CO}_2} dx$ stetig größer. Die Flammengeschwindigkeit nähert sich, wie

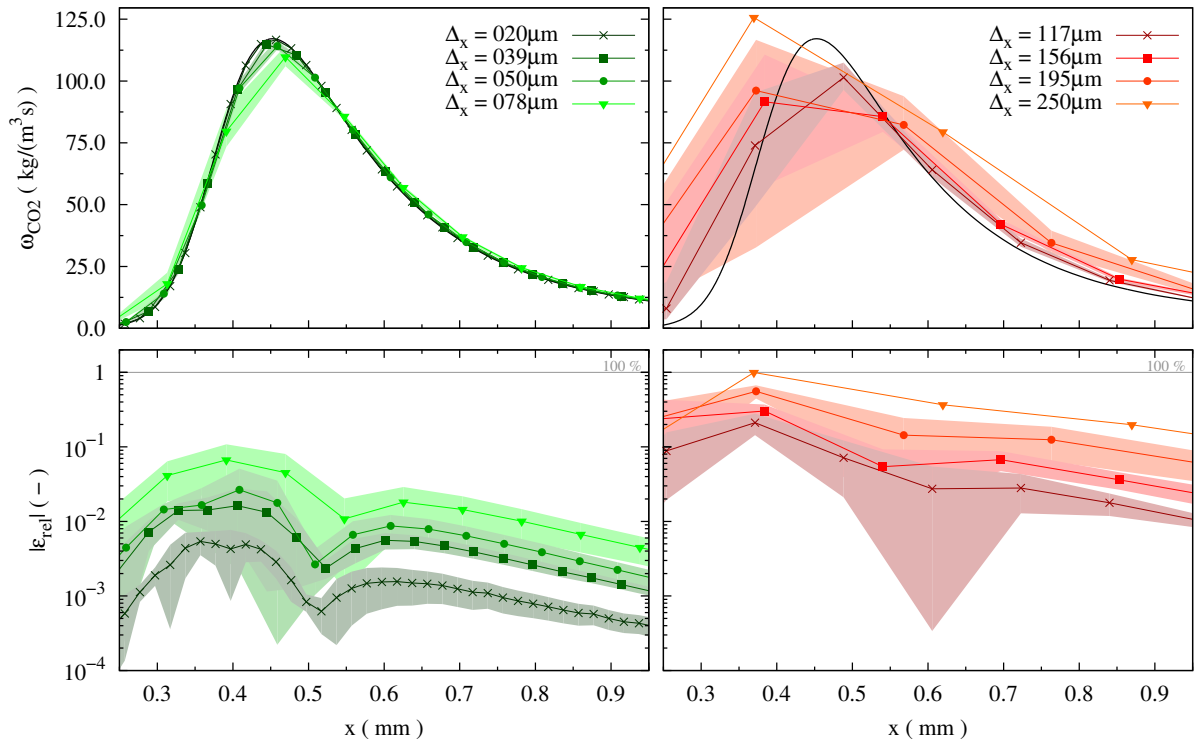


Abbildung 5.10 Der Quellterm für CO_2 mit erhöhter Einstromgeschwindigkeit $u_{\text{in}} = 50 \text{ cm/s}$. Die Darstellung ist analog zu Abb. 5.9.

oben, der Einstromgeschwindigkeit an.

Die gewichtete Standardabweichung des Quellterms in Abhängigkeit der Gitterweite ist für beiden Einstromgeschwindigkeiten in Abb. 5.11 gegeben. Diese wird durch

$$\sigma_{\text{gew}} = \sqrt{\left(\frac{1}{(N-1) \sum g_i} \right) \sum_{i=1}^N g_i \left(\frac{\varphi_i - \varphi_{i,\text{ref}}}{\varphi_{\text{max}}} \right)^2} \quad (5.13)$$

berechnet, wobei die Anzahl der Kontrollvolumen durch N gegeben ist. Der Gewichtungsfaktor g_i wurde durch

$$g_i = \begin{cases} 10 & \forall |\varphi_i| \geq 0.1 \varphi_{\text{max}} \\ 1 & \forall |\varphi_i| < 0.1 \varphi_{\text{max}} \end{cases} \quad (5.14)$$

beschrieben, um den relevanten Bereich des Quellterms stärker hervorzuheben. Es ist

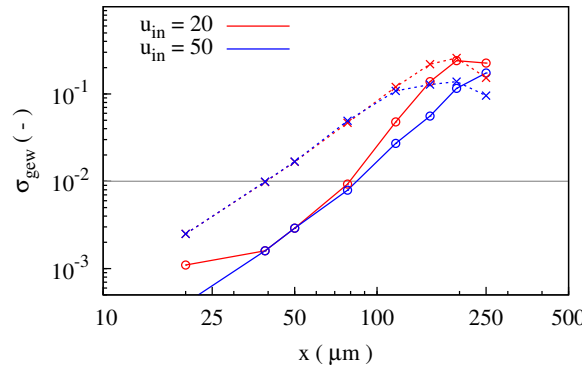


Abbildung 5.11 Gewichtete Standardabweichung σ_{gew} von ω_{CO_2} (Kreis) und ω_{OH} (Kreuz) in Abhängigkeit von Δ_x .

deutlich zu erkennen, dass sich der Fehler für die geringere Einstromgeschwindigkeit sensitiver gegenüber der Variation der Gitterweite verhält, was sich durch den steileren Gradienten ab $\Delta_x > 78 \mu\text{m}$ zeigt. Dieses Verhalten ist durch das Fehlerverhalten von Abb. 5.9 zu erklären, welches durch die Verschiebung des Quelltermmaximums zustande kommt und der daraus resultierenden Unterbewertung von ω_{CO_2} im vorderen Bereich der Flamme. Für steigende Werte von Δ_x wird der Unterschied von σ_{gew} bzgl. u_{in} wieder geringer. Unterhalb von $78 \mu\text{m}$ beträgt die Standardabweichung des Quellterms ca. 0.8 %, was ungefähr dem Fehler der Flammengeschwindigkeit bei dieser Schrittweite entspricht.

Im direkten Vergleich zwischen der detaillierten Chemie und dem FGM Modell lässt sich zusammenfassen, dass Letztere eine ungefähr doppelt so große Gitterweite bei gleichem Fehler zulässt, wobei die Abweichungen zur Referenz immer größer 1 % betragen wird. Der Grund für die Sensitivität von s_L bzgl. Δ_x liegt im Unterschied der transportierten Größen, die jeweils für die Beschreibung der Verbrennung beider Modelle benötigt werden. Während für das FGM Modell nur der Massenbruch von CO_2 als Fortschrittsvariable ausreicht, müssen für die Berechnung der detaillierten Chemie alle für den Reaktionsmechanismus vorgesehenen Reaktanden betrachtet werden. Das bedeutet für den letzteren Fall, dass strengere Anforderungen an die Auflösung der Flamme gestellt

werden müssen.

In Abb. 5.11 ist beispielsweise die Standardabweichung der Zwischenspezies OH um eine Größenordnung verschoben, sodass bei einer Gitterweite von $78 \mu\text{m}$ der Fehler bei ca. 7 % liegt. Dies entspricht ungefähr dem zehnfachen Fehler von CO_2 .

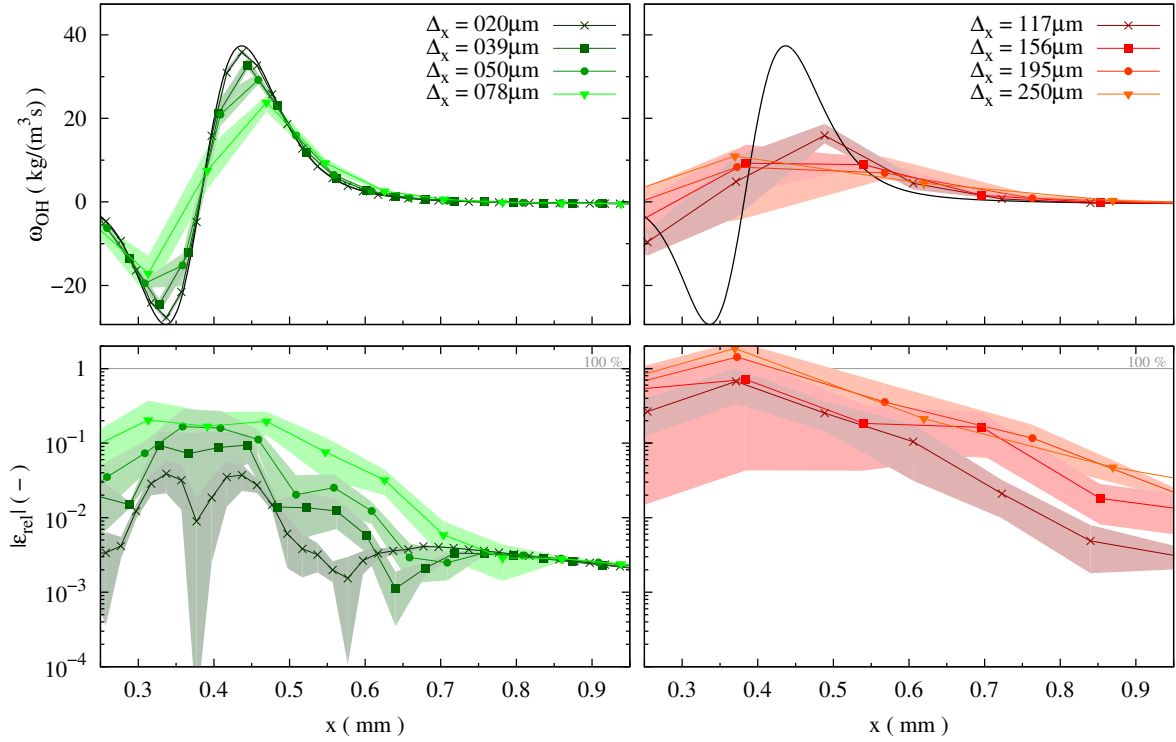


Abbildung 5.12 Quellterm für die Zwischenspezies OH bei $u_{\text{in}} = 50 \text{ cm/s}$. Die Darstellung ist analog zu Abb. 5.9.

Die räumliche Ausdehnung des Quellterms von OH entlang x ist in Abb. 5.12 gezeigt. Die Abhängigkeit der Gitterweite ist dabei wesentlich stärker ausgeprägt, was durch die Deformation des Quellterms schon für $\Delta_x > 39 \mu\text{m}$ ersichtlich wird. Während die Ausdehnung des CO_2 -Quellterms ungefähr der Flammendicke entspricht (vgl. Abb. 5.7 und Abb. 5.9), erstreckt sich ω_{OH} in einem Bereich von ca. $300 \mu\text{m}$. Dies bestätigt die Erkenntnis, dass für die detaillierte Chemie eine doppelt so feine Auflösung im Vergleich zum FGM Modell benötigt wird (vgl. in Abb. 5.8). Es ist deutlich zu erkennen, dass der relative Fehler (untere Reihe in Abb. 5.12) schon für ein $\Delta_x > 39 \mu\text{m}$ im relevanten Bereich von 0.25 mm bis 0.55 mm über 10 % liegt. Daraus resultiert eine niedrigere Senke im ersten Bereich der Flamme, was zu höheren OH Konzentrationen führt (s. Abb. 5.13). In der Folge kommt es zu einer Unterschätzung von ω_{OH} und y_{OH} , die betragsmäßig jedoch geringer als die Vorherige ausfällt. Durch die Reaktionsgleichung



kann unter anderem damit ein direkter Einfluss auf die Umsetzung von CO zu CO_2 in Verbindung gebracht werden. Das bedeutet, dass die höhere Konzentration von OH zu größeren Quelltermen von CO_2 aufgrund von Gl. (C_{SMO} 09) führt. Dies kann beispielsweise

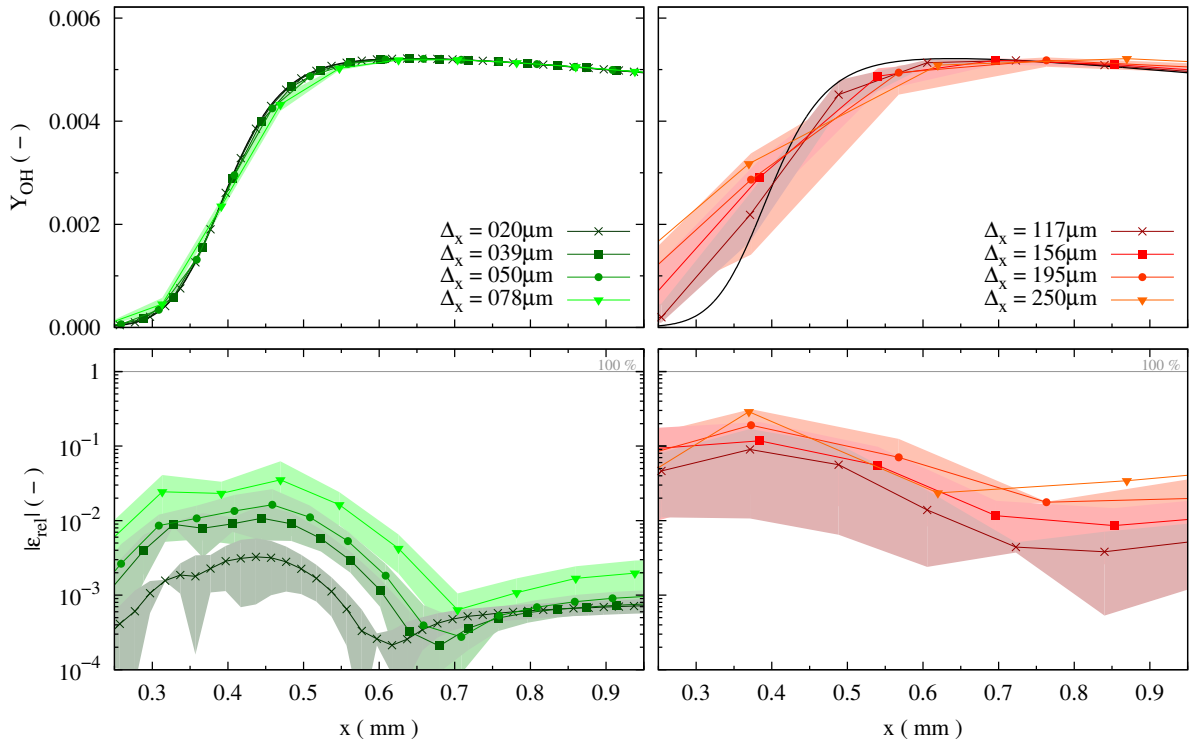


Abbildung 5.13 Massenbruch von OH in Abhängigkeit von x . Darstellung und Parameter sind analog zu Abb. 5.12.

für die Überschätzung von ω_{CO_2} im vorderen Bereich der Flamme verantwortlich sein (vgl. Abb. 5.10). Diese Tatsache folgt somit aus dem Verhalten von s_L für $\Delta_x > 200 \mu\text{m}$ in Abb. 5.8.

5.2.3 Zusammenfassung der Gitterabhängigkeit

Zu Beginn des Abschnittes wurde die Anforderungen an die räumliche Diskretisierung wurde anhand der Flammendicke abgeschätzt. Es wurde gezeigt, dass diese Herangehensweise für das FGM Modell eine gute Schätzung ergab. Mit Hilfe der laminaren Flammengeschwindigkeit s_L konnte gezeigt werden, dass das Modell für ca. $\Delta_x < 150 \mu\text{m}$ vergleichbare Ergebnisse berechnet und somit in Bezug auf s_L mit der Referenzlösung validiert ist.

Allerdings muss für die detaillierte Chemie im Vergleich dazu ungefähr doppelt so fein aufgelöst werden. Im gezeigten Beispiel beträgt die maximale mögliche Gitterweite $78 \mu\text{m}$, um eine physikalisch-sinnvolle Flammengeschwindigkeit zu erhalten. Dies wurde durch die Anforderung der Zwischenspezies OH an die räumliche Diskretisierung konkretisiert und mit dem Verhalten von s_L durch den Quellterm von CO_2 in Verbindung gebracht. Durch abnehmende Gitterweiten Δ_x können die numerischen Diskretisierungsfehler der einzelnen Reaktanden kontinuierlich verringert werden, was in Abb. 5.10 durch die gewichtete Standardabweichung von CO_2 und OH dargestellt wurde. Die Abweichung der Flammengeschwindigkeit beträgt bei $\Delta_x = 20 \mu\text{m}$ nur noch 0.1 % im Vergleich zur Referenzlösung. Dabei ist auch festzustellen, dass im Vergleich mit dem FGM-Modell diese auch für ab

Auflösungen kleiner 150 μm kontinuierlich mit ca. 1.0 % unterschätzt werden.

5.3 Vergleich des chemischen Lösungsverfahrens in FASTEST mit CHEMKIN II

Im Folgenden wird der numerische Differentialgleichungslöser (DGL) LSODE, der in FASTEST zur Lösung des DGLs Gl. (4.6) herangezogen wird, mit CHEMKIN II [77] verglichen. Die Begründung zur Etablierung eines neuen chemischen Gleichungslöser im Vergleich zu CHEMKIN II ist schon in Abschnitt 4.3 gegeben worden. Von besonderem Interesse ist die benötigte Rechenzeit zur Lösung des chemischen Gleichungssystems.

5.3.1 Beschreibung des Testfalles

In CHEMKIN wird das auf die Massenbrüche bezogene Differentialgleichungssystem (DGL)

$$\frac{\partial \rho y_k}{\partial t} = \dot{\omega}_k(y_1, y_2, \dots, y_{n_s}) \quad (5.15)$$

gelöst, während in FASTEST auf die Molenkonzentrationen (Gl. (4.6)) zurückgegriffen wird. Der numerische Löser in CHEMKIN (interne Bezeichnung: DASAC) basiert auf dem Differential/Algebraic System Solver (DASSL) von Petzold [102] und unterscheidet sich hauptsächlich bzgl. der Initialisierung sowie der Behandlung zur Berechnung der Jacobi-Matrix J (s. hierzu Abschnitt 4.2.3). Des weiteren ist der Löser DASAC für die Sensitivitätsanalyse erweitert worden, was jedoch zur Integration von Gl. (5.15) irrelevant ist. Durch die Deaktivierung dieser Erweiterung bei der Initialisierung können aufgrund der Fallunterscheidung im Löser gegebenenfalls Geschwindigkeitseinschränkungen verursacht werden. Beide Gleichungslöser basieren auf dem impliziten BDF-Verfahren, wobei die Ordnung aufgrund von Stabilitätseigenschaften, wie beim LSODE, auf maximal fünf festgelegt ist (vgl. Abschnitt 3.4). Um die Eigenschaften von DASAC bzgl. seiner erweiterten Modifikationen zu vergleichen, wurde zur Lösung von Gl. (4.6) zusätzlich DASSL in FASTEST implementiert.

Für alle drei DGLs muss die Jacobi-Matrix J berechnet werden, da die Rechthandseite des Gleichungssystems implizit ist und iterativ gelöst werden muss (s. Abschnitt 3.4). Während die beiden Löser DASSL und DASAC auf das numerische Differenzenquotientenverfahren zurückgreifen, ist zusätzlich für LSODE eine Routine zur analytischen Lösung von J für den Fall von Gl. (4.6) implementiert worden (s. Abschnitt 4.2.3). Die Genauigkeitseinstellungen wurden so gewählt, dass Eigenschaften der DGLs bei der Integration von Gl. (4.6) und Gl. (5.15) nach Möglichkeit vergleichbar sind. Daher werden die relativen Toleranzen für die unterschiedlichen DGLs durch das Verhältnis

$$r_{\text{tol}, X_k} = r_{\text{tol}, y_k} \frac{\overline{M}}{\overline{M}_k} \quad (5.16)$$

approximiert, wobei die Angaben sich im Folgenden auf r_{tol, y_k} beziehen. Da für den LSODE keine vektorielle Eingabe bzgl. r_{tol} vorgesehen ist, wird in diesem Fall der kleinst mögliche Wert verwendet. Die absoluten Toleranzen werden, wie auch in Gl. (3.171), durch

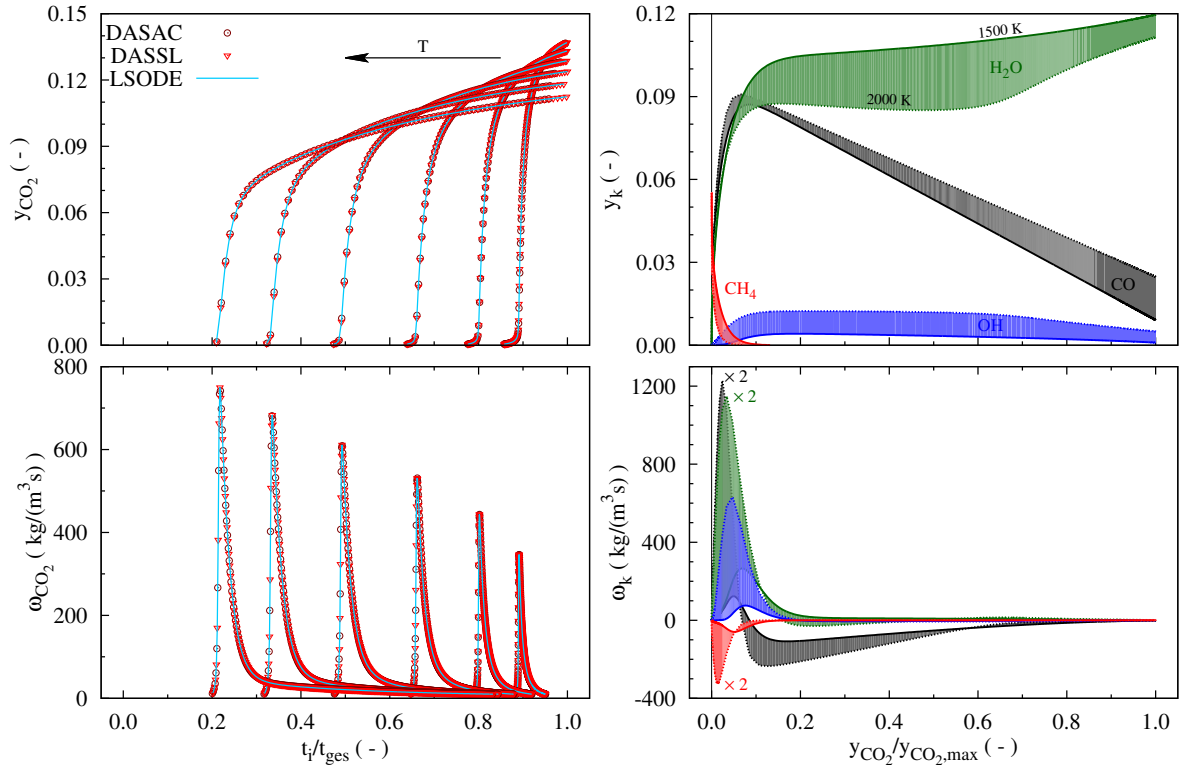


Abbildung 5.14 nulldimensionale Simulation eines CH_4 -Luft Gemisches bei $\Phi = 1.0$ und einem Temperaturbereich von $1500 \leq T \leq 2000$ K mit $\Delta T = 100$ K (oben: Massenbrüche, unten: Quellterme). Links: Vergleich der Ergebnisse der numerischen DGLs DASAC (CHEMKIN II), DASSL und LSODE für CO_2 ; rechts: Lösungsbereich für die Reaktanden H_2O , CO , CH_4 und OH .

eine Fallunterscheidung bestimmt. Dabei wurde die untere absolute Toleranz in beiden betrachteten DGLs auf 10^{-20} festgelegt.

$$a_{\text{tol},k} = \begin{cases} (y_k, X_k)r_{\text{tol},(y_k, X_k)} > 10^{-20} \\ \text{sonst } 10^{-20} \end{cases} \quad (5.17)$$

Die numerische Lösung der Differentialgleichung wird zur besseren Vergleichbarkeit in eine äußere (Laufzahl: i) und innere Integration aufgeteilt. In der Subintegration wird Gl. (4.6) bzw. Gl. (5.15) im jeweiligen Löser intern von t_i bis $t_i + \Delta_t$ integriert. Die Schrittweite Δ_t ist der äußeren Integration zugeordnet und wird auf $0.1 \mu\text{s}$ gesetzt. Dies entspricht der Größenordnung einer Zeitintegration wie sie in FASTEST Verwendung findet. Zur Bestimmung der verwendeten Rechenzeit t_{CPU} wird die beanspruchte CPU-Zeit für jede Subintegration bestimmt und aufaddiert. Damit der Fehler von $\Delta_{t_{\text{CPU}}}$ verringert wird, werden die inneren Schritte zehnmal wiederholt, wobei jeweils die Eingangsrandbedingungen bei t_i gesetzt werden.

Die Rechenkosten der unterschiedlichen numerischen Integrationsverfahren werden anhand von nulldimensionalen, isothermen Verbrennungen von CH_4 -Luft-Gemische miteinander verglichen. Dabei wird die Temperatur im Bereich von 1500 K bis maximal 2000 K sowie das Äquivalenzverhältnis von 0.5 bis 1.6 (1.4 CHEMKIN) variiert. Das chemische DGS ergibt sich aus dem reduzierten Mechanismus von Smooke. Die Tabelle 5.2 fasst die

DGL	T_{\min}	T_{\max}	ΔT	Φ_{\min}	Φ_{\max}	$\Delta\Phi$	Behandlung von J	r_{tol}	DGS
	(K)			(-)					
DASAC	1500	2000	100	0.50	1.40	0.10	numerisch	$10^{-12} - 10^{-6}$	(5.15)
DASSL					1.60	0.05			(4.6)
LSODE	1500	2000	100 25	0.50	1.60	0.05 0.02	analytisch	$10^{-11} - 10^{-6}$ 10^{-12}	(4.6)
	1500	2000	100	0.50	1.60	0.05	numerisch	$10^{-12} - 10^{-6}$	(4.6) (5.15)

Tabelle 5.2 Zusammenfassung der Randbedingungen der nulldimensionalen, isothermen Verbrennungssimulationen mit unterschiedlichen DGLs.

Variation der Randbedingungen der jeweiligen Simulationen zusammen.

In Abb. 5.14, 5.15 und 5.16 sind die Ergebnisse der Simulationen der Verbrennungen von ausgewählten Reaktanden bei $r_{\text{tol}} = 10^{-12}$ dargestellt. Wenn der Quellterm auf 1.0 % seines maximalen Wertes gesunken ist, wird daraus die physikalische Gesamtzeit t_{ges} der Simulation ermittelt. Die linke Spalte der Abbildungen zeigen die Massenbrüche von CO_2 (obere Reihe) in Abhängigkeit einer relativen Zeit t_i/t_{ges} . Es sind die Lösungen der unterschiedlichen DGLs gezeigt, wobei sich die Lösungen von DASSL und LSODE sich auf Gl. (4.6) beziehen. Die rechte Spalte (Ergebnis von LSODE) stellt das Verhalten unterschiedlicher Reaktanden bezogen auf den normierten Massenbruch von CO_2 dar. Dabei symbolisiert die durchgezogene Linie die untere Temperaturgrenze bzw. das niedrigste Äquivalentenverhältnis, während die gestrichelte Linie den oberen Wert darstellt. Analog zur linken Spalte sind die Massenbrüche oben und die Quellterme in der unteren Reihe gegeben. Wird CHEMKIN als Referenzlösung herangezogen, kann der Vergleich in den linken Schaubildern der Abbildungen zur weiteren Verifikation des in FASTEST implementierten Integrationsverfahren für Gl. (4.6) genutzt werden. Während in Abschnitt 5.1 die Flammengeschwindigkeit zur Verifikation herangezogen wurde, die bezogen auf das Flammlet eine stationäre Größe beschreibt (vgl. Gl. (5.2)), ist hier die zeitliche Entwicklung der Reaktanden einer nicht stationären "Flamme" gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Lösungen in Übereinstimmung mit der Referenz sind.

Abbildung 5.14 zeigt die Variation bei unterschiedlichen Temperaturen und stöchiometrischen Brennstoff-Luft Verhältnis. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Bildung von CO_2 für sinkende Temperaturen verzögert wird und der Zeitpunkt der Zündung sich hinauszieht. Außerdem zeigt sich, dass der CO_2 -Quellterm mit steigendem T zunimmt und bei $T = 2000$ K ungefähr den doppelten Umsatz bzgl. der niedrigsten Temperatur erreicht. Jedoch bleibt die Konzentration von CO_2 im Vergleich bei 1500 K unterhalb des theoretisch möglichen Wertes, was durch die Gleichgewichtsreaktion (C 5.1) begründet werden kann. Dieses Verhalten spiegelt sich auch bei y_{CO} wieder. Bei höheren Temperaturen sind auch mehr Radikale, wie z.B. OH, vorhanden, entsprechend unterscheidet sich auch die Konzentration des Verbrennungsprodukt H_2O im Bereich der Reaktion deutlich. Der Verbrauch von CH_4 steigt mit steigendem T an, was durch die zeitliche Verschiebung von ω_{CO_2} und dem höheren Quellterm von CH_4 deutlich wird.

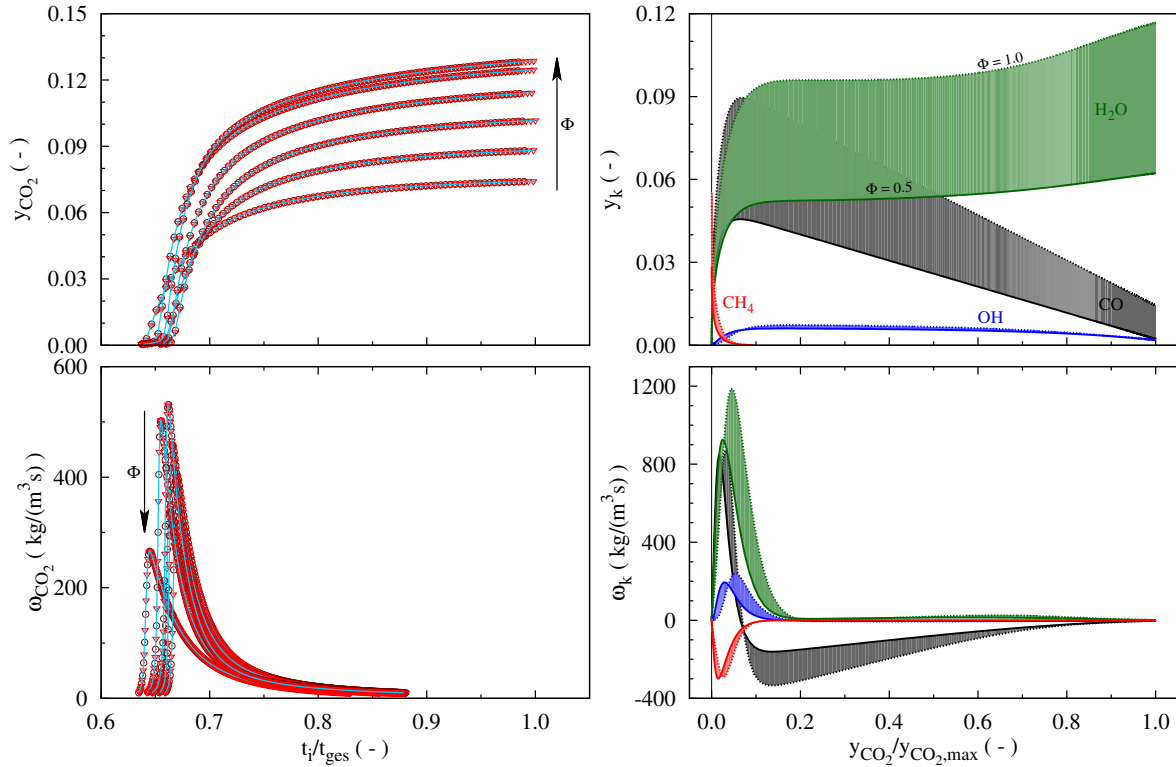


Abbildung 5.15 Wie in Abb. 5.14 bei einer konstanten Temperatur von 1700 K und mageren CH_4 -Luft Gemische ($0.5 \leq \Phi \leq 1.0$ mit $\Delta\Phi = 0.1$)

Die Variation des Äquivalenzbereiches ist für magere Brennstoff-Luft-Gemische in Abb. 5.15 gegeben, während die fetteren Gemische in Abb. 5.16 gezeigt sind. Die Temperatur wurde auf 1700 K festgelegt. Wie zu erwarten nehmen die Konzentration von CO_2 bis zum stöchiometrischen Verhältnis wegen steigendem $y_{\text{CH}_4}(t_0 = 0)$ zu. Die anschließende Abnahme von y_{CO_2} kann auf die unzureichende Menge an O_2 zurückgeführt werden, dies ist sehr deutlich bei $\Phi = 1.6$ zu sehen. Die mageren Brennstoff-Luft Gemische zeigen für ω_{CO_2} keine eindeutige Tendenz der Verschiebung bei Variation von Φ . Dies weist auf eine simultane Umsetzung von CH_4 hin und kann in der rechten Spalte durch die geringen Unterschiede zwischen den beiden Konzentrationslinien von CH_4 belegt werden. Ein deutlicher Unterschied lässt sich bei den maximalen Werte des Quellterms von CO_2 ausmachen, welche in Richtung der mageren sowie fetteren Gemische deutlich abnehmen. Die jeweiligen Grenzwerte von Φ sinken auf ungefähr die Hälfte von $\omega_{\text{CO}_2,\text{st}}$ ab. Die Entwicklung der CO Konzentrationen zeigt, dass diese, wie zu erwarten, mit steigendem Φ zunehmen, wobei mit steigendem O_2 -Überschuss die Menge an CO in Abhängigkeit von t schneller sinkt. Liegt ein O_2 -Mangel vor, ist die Bildung von CO mit steigendem Φ zunehmend bevorzugt (vgl. hierzu auch die Gleichgewichtskurven in Abb. 5.3).

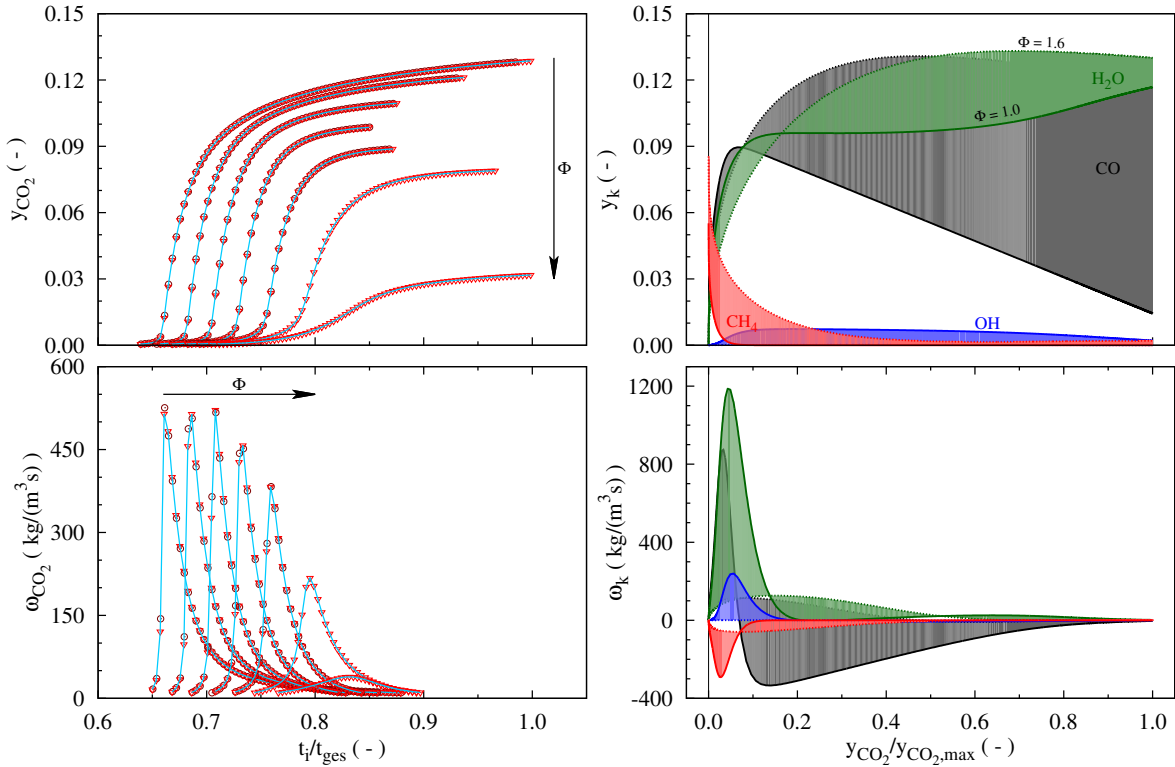


Abbildung 5.16 Wie in Abb. 5.15 für fette CH_4 -Luft Gemische ($1.0 \leq \Phi \leq 1.6$), wobei für DASAC nur bis maximal $\Phi = 1.4$ gerechnet wurde.

5.3.2 Diskussion der Gleichungslöser bzgl. der numerischen Eigenschaften

Im Folgenden sollen die DGLs in ihren numerischen Eigenschaften miteinander verglichen werden. Dazu bieten die gezeigten Simulationen eine große Variation des chemischen DGLs Gl. (4.6) bzw. Gl. (5.15) in Bezug auf die Zeitpunkte der Zündung und die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Reaktanden. Somit kann auf das Verhalten der DGLs für die unterschiedlichen Randbedingungen spezifischer eingegangen werden.

In Abb. 5.17 sind die Anzahl der benötigten Iterationen (Linien) sowie die Berechnungen von J (Punkte) exemplarisch für einen Fall aufgezeigt. Dabei wurden die Randbedingungen $T = 1700 \text{ K}$ und ein stöchiometrische Brennstoff-Luft-Gemisch gewählt ($r_{\text{tol}} = 10^{-12}$). Das linke Schaubild bezieht sich auf die Entwicklung in Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts, die bei der inneren Integration des Problems im Bereich von Δ_t entsteht. Die Anzahl an numerischen Iterationen ist durch n_{Δ_t} gegeben. Der grau unterlegte Bereich kennzeichnet den Reaktionsbereich, in welchem die Bildung CO_2 signifikant voranschreitet. Die rechten Seite der Abbildung gibt eine Übersicht der Gesamtzahl N wieder, welche dem Integral von n_{Δ_t} entspricht. Alle drei DGLs zeigen einen ähnlichen Verlauf, d.h. im Bereich bis zur Zündung des Gemisches benötigen die Löser eine konstante Anzahl an Iterationen für die jeweilige Integration von t_i bis $t_i + \Delta_t$. Danach steigen die Kosten schlagartig an, wobei im Fall von DASSL und LSODE diese um den Faktor 5 – 10 für die Iterationen und um 2 – 5 für die Berechnungen von J zunehmen. Im Gegensatz dazu sind

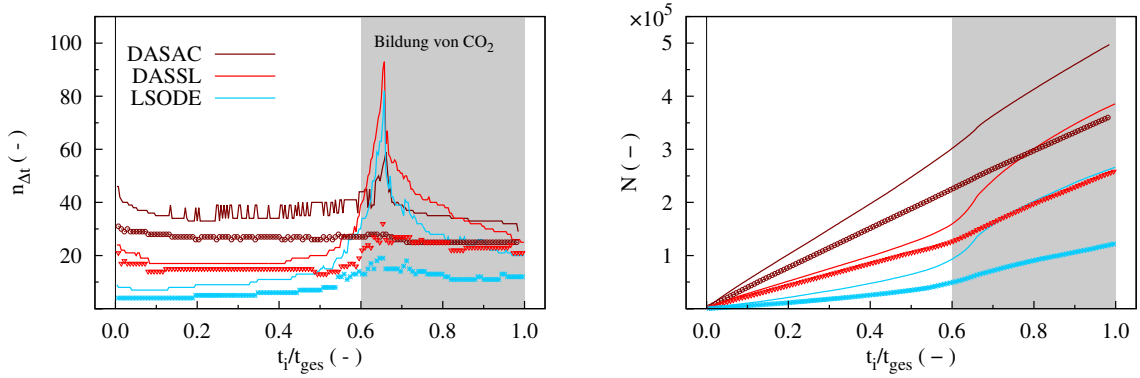


Abbildung 5.17 Entwicklung der Iterationen (Linien) und der Berechnungen von J (Punkte) für $\Phi = 1.0$ bei 1700 K. Links: Benötigte Anzahl für einen zeitlichen Bereich ($\Delta_t = 1 \mu s$); rechts: Gesamtanzahl.

für DASAC keine signifikanten Änderungen für Letztere zu verzeichnen, was den linearen Verlauf im rechten Schaubild erklärt. Außerdem steigt die Anzahl der Iterationen maximal um den Faktor zwei. Dies hängt mit dem unterschiedlichen DGS zusammen (LSODE, DASSL: Gl. (4.6), DASAC: Gl. (5.15)) und den nach Gl. (5.16) berechneten r_{tol} .

Vergleicht man die absoluten Zahlen, lässt sich zeigen, dass der LSODE in der Summe die geringste Anzahl an Iterationen benötigt und im Vergleich mit wenigen Berechnungen von J auskommt. Der DASSL reiht sich zwischen LSODE und DASAC ein, wobei die Zunahme der numerischen Operationen beim Einsetzen der Reaktion bezogen auf die beiden anderen DGLs am deutlichsten ausfällt. Aus der Anzahl der Berechnungen von J lässt sich ableiten, dass die Konvergenzrate von DASSL bzw. DASAC zur iterativen Lösung der impliziten Rechtshandseite des DGS schlechter ausfällt als beim LSODE oder die Kriterien einer strengeren Limitierung unterliegen. Die Aktualisierung wird im Fall von LSODE durch die Bedingung Gl. (3.106) abhängig gemacht. Die beiden anderen DGLs knüpfen die Neuberechnung an die Ungleichung

$$\sqrt[m]{\frac{\|\varphi_i^{[m]} - \varphi_i^{[m-1]}\|}{\|\varphi_i^{[1]} - \varphi_i^{[0]}\|}} = \delta_k \leq 0.9, \quad m = 2, 3, 4 \quad (5.18)$$

sowie an das Konvergenzkriterium des linearen Gleichungssystems, das durch

$$\frac{\delta_k}{1 - \delta_k} \|\varphi_i^{[m]} - \varphi_i^{[m-1]}\| < 0.3. \quad (5.19)$$

beschrieben ist [102]. Die Konvergenzrate ist durch δ_k definiert. Im Vergleich zum LSODE, der eine maximale Iterationszahl m von zehn zulässt, ist diese bei Letzteren auf maximal vier beschränkt. Während in Abb. 5.17 die numerischen Operationen der DGLs miteinander verglichen wurden, werden in Abb. 5.18 die eigentlich benötigten numerischen Kosten zusammengefasst. Im linken Schaubild wird die CPU-Zeit dargestellt, die auf eine Referenz normiert ist.

$$t_{CPU, norm} = \frac{t_{CPU}}{t_{CPU, ref}} \quad (5.20)$$

Diese wird für alle folgenden Betrachtungen auf $t_{CPU, ref} = 1.89s$ gesetzt, das der Rechenzeit für den LSODE mit analytischer Behandlung von J entspricht (CPU:

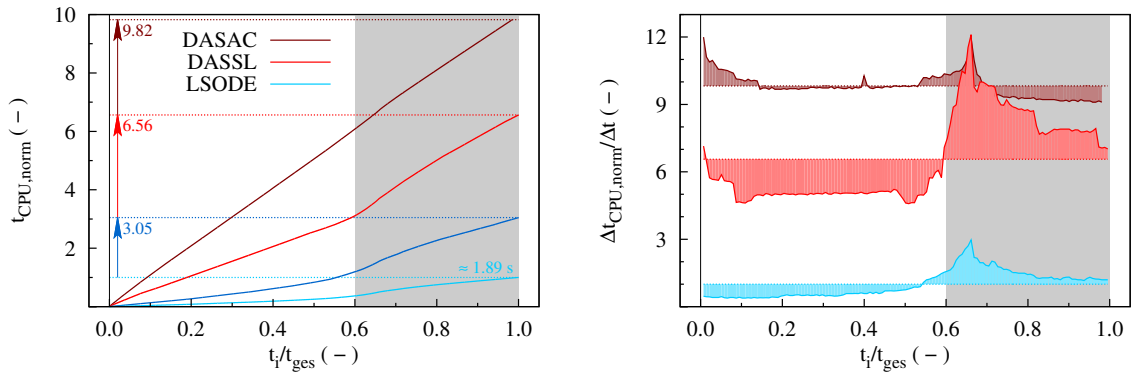


Abbildung 5.18 Links: Entwicklung der benötigten Rechenzeit (normiert auf $t_{\text{CPU}} = 1.89$ s von LODE (hellblaue Linie) bei analytischer Berechnung von J) für die unterschiedlichen DGLs für $\Phi = 1.0$ bei 1700 K.; rechts: Gradient der normierten Rechenkosten. Der Mittelwert ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Intel® Core™ (i7-2700K) @ 3.5 GHz, RAM: 16 Gb DDR3-1333 MHz). Die relativ hohen CPU-Zeiten kommen aufgrund der Zeitschrittweite der äußeren Integration des DGS zustande. Zur besseren Vergleichbarkeit des LODE wurden die Rechenkosten bei numerischer Behandlung der Matrix (blaue Linie) hinzugefügt. Die rechte Seite stellt die Ableitung dar, die sich aus dem Differenzenquotienten mit $\Delta t = 0.1$ ms berechnet. Die mittlere Steigung wird durch die gestrichelte Linie gegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass der LODE die besten Eigenschaften bzgl. der numerischen Kosten bietet. Durch die analytische Behandlung von J können die Kosten nochmals um den Faktor drei reduziert werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Jacobi-Matrix einen sehr entscheidenden Beitrag der t_{CPU} beansprucht. Dies wurde schon in Abschnitt 4.2.3 erwähnt und am gleichen Beispiel diskutiert. Der DASSL benötigt die zwei- bzw. sechsfachen Rechenkosten, während der DASAC auf die bis zu zehnfache CPU-Zeit angewiesen ist. Obwohl DASSL und DASAC im Kern das gleiche Integrations- sowie Iterationsverfahren verwenden, unterliegt CHEMKIN der Lösungsmethode von FASTEST deutlich. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Auswertung der Rechthandseite von Gl. (4.6) bzw. Gl. (5.15) in FASTEST bzgl. t_{CPU} besser optimiert ist. Die Besonderheiten der numerischen Operationen, die bei den unterschiedlichen DGLs in Abb. 5.17 beobachtet wurden, spiegeln sich im rechten Schaubild in Bezug auf die numerische Kosten wieder. Diese zeichnen sich durch die Abweichungen zum entsprechenden Mittelwert aus. Wie schon erwähnt, sind diese für den DASSL am stärksten ausgeprägt, während der DASAC einen qualitativ linearen Anstieg der CPU-Zeit beansprucht.

Eine Zusammenfassung der Daten für das gezeigte Beispiel sind in Tab. 5.3 gegeben. Die Werte $\bar{n}_{\Delta t}$ entsprechen dem Median. Aus Gründen der Vollständigkeit sind in der letzten Reihe der Tabelle die Eigenschaften von LODE bei der Lösung von Gl. (5.15) hinzugefügt worden. Es lässt sich festhalten, dass das Lösungsverfahren für den LODE, unabhängig davon auf welche Art J berechnet wird, dem DASSL sowie seiner modifizierten Form DASAC in Bezug auf N_{it} , N_{jac} und t_{CPU} weit überlegen ist. Von weiterem Interesse sind $\bar{n}_{\Delta t, \text{it}}$ und $\bar{n}_{\Delta t, \text{jac}}$ die stellvertretend für den “nicht-reagierenden” Bereich der Simulation herangezogen werden können. Nimmt man an, dass in mehrdimensionalen Rechnungen die

DGL	$\bar{n}_{\Delta t, \text{it}}$	$\bar{n}_{\Delta t, \text{jac}}$	$n_{\Delta t, \text{it}}^{\max}$	$n_{\Delta t, \text{jac}}^{\max}$	N_{it}	N_{jac}	$t_{\text{CPU, norm}}$	Behandlung von J	DGS Gl.
	(-)				(Mio.)		(-)		
DASAC	35	27	61	34	0.50	0.36	9.52	numerisch	(5.15)
DASSL	22	17	97	34	0.38	0.26	6.56		(4.6)
LSODE	14	7	96	25	0.27	0.12	-	analytisch	(4.6)
							3.05	numerisch	
	16	6	54	14	0.22	0.08	2.27	numerisch	(5.15)

Tabelle 5.3 Zusammenfassung der numerischen Eigenschaften der DGLs für das Beispiel von Abb. 5.17 bzw. Abb. 5.18.

Ausbreitung der Flamme bzw. der reagierende Bereich ein Teilgebiet des gesamten Rechengitters ausmachen, sollten nach Möglichkeit diese Größen sehr gering ausfallen. Wie in Abb. 5.18 gezeigt, trägt $n_{\Delta t, \text{jac}}$ zu einem maßgeblichen Anteil der numerischen Kosten bei. Dieser ist bei DASAC um den Faktor vier höher als für die drei unterschiedlichen Fälle des LSODE. Schließlich kann man festhalten, dass sich der größte Nachteil von DASAC besonders beim Verhalten im nicht-reagierenden Fall finden lässt.

Im Folgenden sollen die numerischen Kosten bei Variation der Randbedingungen verglichen werden, die in Tab. 5.2 zusammengefasst sind. Dabei wird die mittlere Steigung von t_{CPU}

$$\Delta \bar{t}_{\text{CPU}} = \frac{t_{\text{CPU}}}{t_{\text{CPU, ref}}} \cdot \frac{1}{t_{\text{ges}}} \quad (5.21)$$

zum Vergleich herangezogen, die wie für Abb. 5.18 mit dem gleichen Referenzfall normiert wird. Im linken Schaubild von Abb. 5.19 ist der Anstieg an $\Delta \bar{t}_{\text{CPU}}$ für den LSODE

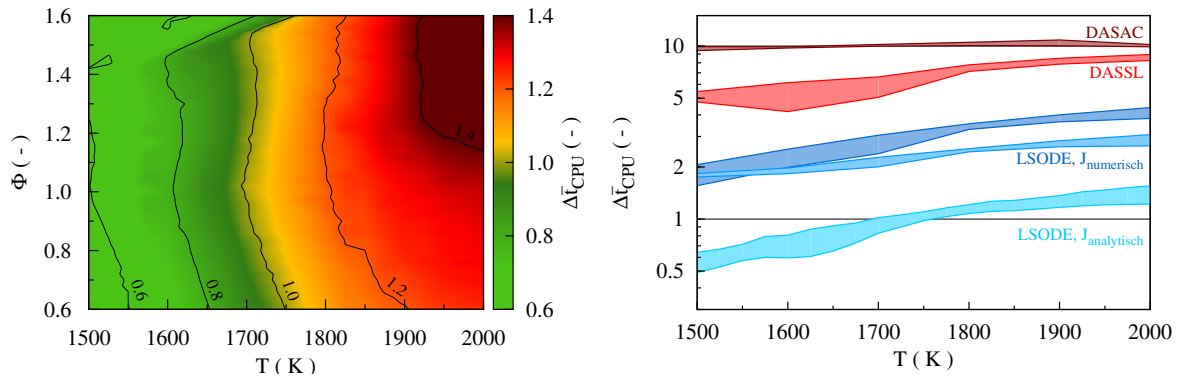


Abbildung 5.19 Vergleich der normierten und gemittelten numerischen Kosten in Abhängigkeit von T und Φ . Links: LSODE bei analytischer Berechnung von J ; rechts: Vergleich der numerischen DGLs (Bereich der Φ -Abhängigkeit durch jeweilige Fläche gezeigt).

bei $r_{\text{tol}} = 10^{-12}$ in Abhängigkeit von T und Φ dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Variation der Temperatur einen größeren Einfluss auf die Entwicklung von t_{CPU} als das Äquivalenzverhältnis besitzt. Bei niedrigen Temperaturen wird der Zündzeitpunkt der Reaktion verzögert. Dadurch nimmt der Anteil des nicht-reagierenden Bereichs zu und die mittlere Steigung von t_{CPU} verringert sich. Umgekehrt steigen die numerischen

Kosten bei höheren Temperaturen. Daraus resultiert eine Abnahme von bis zu 50 % für $T < 1700$ K sowie ein Zunahme von bis zu 50 % für $T > 1700$ K im gezeigten Bereich. Für das Äquivalenzverhältnis beträgt die Variation der Steigung je nach Temperatur zwischen 5 % bis zu 15 %. Dies lässt sich durch die Konturlinien im Schaubild erkennen. Für Temperaturen unterhalb 1800 K besitzt $\Delta \bar{t}_{\text{CPU}}$ bei $\Phi = 1.0$ seinen größten Wert. Verschiebt sich Φ in Richtung mageren Gemischen, nehmen die Absolutbeträge der Quellterme (vgl. Abb. 5.15) ab und die numerischen Kosten sinken. Analog verhalten sich die fetten Gemische. Allerdings bekommt die Gleichgewichtsreaktion Gl. (C 5.1) mit steigendem T einen immer größeren Einfluss. Dadurch können die numerischen Kosten für $\Phi > 1.0$ wieder zunehmen. Somit unterscheidet sich $\Delta \bar{t}_{\text{CPU}}$ bei $T = 2000$ K durch Variation von Φ um bis zu +15 % gegenüber dem stöchiometrischen Gemisch.

Im rechten Schaubild von Abb. 5.19 sind die unterschiedlichen DGLs in Abhängigkeit der Temperatur miteinander verglichen. Die Variation des Äquivalenzverhältnis wird durch die jeweilige Fläche widerspiegelt. Für den Fall von LSODE sind die Ergebnisse für die Integration der beiden DGLs in dunkelblau gegeben, wobei auf die numerische Behandlung von J zurückgegriffen wurde. Die hellblaue Linie beschreibt die Ergebnisse bei der analytischen Berechnung von J (DGL: Gl. (4.6)). Es ist ersichtlich, dass der LSODE in allen drei Varianten die besten Ergebnisse für $\Delta \bar{t}_{\text{CPU}}$ liefert. Die Verringerung der Rechenzeit im Vergleich zum DASAC kann für sinkende Temperaturen bis zum 20-fachen betragen, wobei die Verbesserung zum DASSL immer noch dem Zehnfachen entsprechen würde. Mit steigender Temperatur nimmt $\Delta \bar{t}_{\text{CPU}}$ zu, was besonders für DASSL (90 %) und LSODE (50 – 150 %) ersichtlich ist. Der Anstieg von DASAC kann aufgrund der logarithmischen Darstellung nicht deutlich dargestellt werden. Dieser beträgt ca. 10 %, was allerdings immer noch dem Achtfachen gegenüber dem LSODE entsprechen würde. Die Unterschiede des LSODE bezogen auf die zwei DGS sind für niedrige Temperaturen nicht so stark ausgeprägt und liegen in der gleichen Größenordnung. Erst bei $T = 2000$ K beträgt die Abweichung ca. 35 %, wobei die Integration von Gl. (5.15) das bessere Ergebnis liefert.

Weitere Möglichkeiten zur Reduzierung der Rechenkosten bietet die Variation der rela-

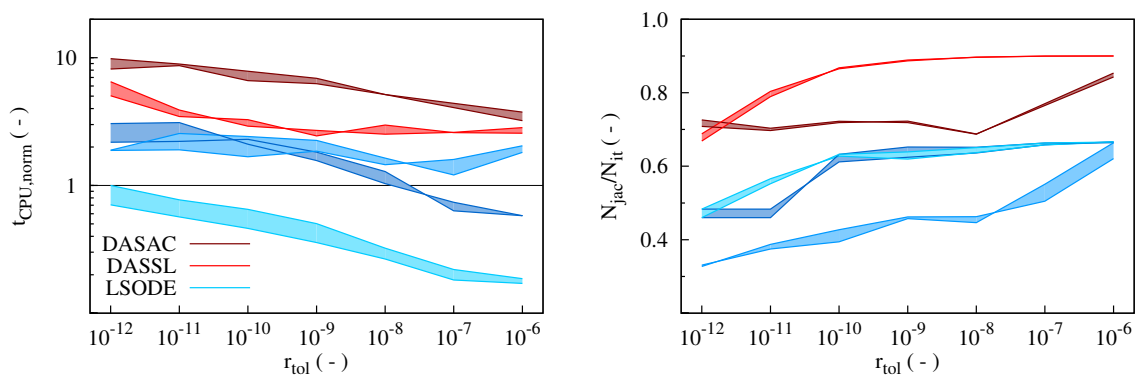


Abbildung 5.20 Vergleich der numerischen Kosten in Abhängigkeit der relativen Toleranz bei 1700 K. Links: Rechenzeit (normiert auf $t_{\text{CPU}} = 1.89$ s); rechts: Verhältnis der J -Berechnungen zur Anzahl der zeitlichen Iterationen.

tiven Toleranzen. Hierfür wurden, wie in Abb. 5.17, die Simulationen bei 1700 K jedoch

veränderlichem Φ herangezogen. Die numerischen Kosten der DGLs bezogen auf r_{tol} sind in Abb. 5.20 gegeben. Wie zu erwarten, nimmt t_{CPU} mit steigendem r_{tol} ab. Während im gezeigten Bereich für den LSODE bei analytischer Berechnung von J eine Reduzierung um ca. 90 % möglich ist, können die Kosten bei numerischer Behandlung von J nur um ca. 60 % gesenkt werden. Dieses Phänomen lässt sich mit dem Verhältnis von N_{jac} zu N_{it} erklären, das im rechten Schaubild von Abb. 5.20 gezeigt ist. Dabei kann man erkennen, dass bei steigendem r_{tol} das Verhältnis von 0.5 auf über 0.6 ansteigt. Da jedoch die numerischen Kosten zur Berechnung von J im analytischen Fall wesentlich geringer ausfallen, ist die prozentuale Reduzierung von t_{CPU} größer als beim numerischen Fall. Entsprechend lässt sich das Verhalten von t_{CPU} beim DASAC und DASSL erklären.

5.3.3 Zusammenfassung des Vergleiches

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der LSODE für die Berechnung von chemischen DGS im Vergleich zu CHEMKIN ein wesentlich besseres numerischen Verhalten aufweist. Es wurde gezeigt, dass Einsparungen der numerischen Kosten bis zum 20-fachen erzielt werden können. Besonders für den nicht-reagierenden Reaktionsbereich kann der LSODE seine Vorteile zeigen. Des weiteren kann belegt werden, dass die RHS des DGS in FASTEST in Bezug auf t_{CPU} optimiert wurde. Dies wird im Vergleich des ursprünglichen DGL von CHEMKIN DASSL mit seiner modifizierten DASAC ersichtlich.

5.4 Anwendung der Rosenbrock Methode in FASTEST und Vergleich zu den expliziten Runge-Kutta Verfahren

In diesem Abschnitt wird die numerische Umsetzung der Rosenbrock Methoden zur Berechnung von transienten, eindimensionalen Flamelets abgeleitet. Im ersten Teil wird auf die Implementierung eingegangen, während im Anschluss daran die Verifikation abgehandelt wird. Für letzteren Teil wurde zusätzlich die generische Differentialgleichung von Abschnitt 3.6.1 herangezogen. Die Theorie der Integrationsverfahren wurde schon in Abschnitt 3.3.2 beschrieben und die verwendeten Methoden in Abschnitt 3.3.4 zusammengefasst. Um eine erstmalige Realisierung in FASTEST zu ermöglichen, wurde der Fokus explizit auf die Abbildung der Enthalpie- und Spezies-Transportgleichungen gelegt. Die Verbrennung wurde mit der detaillierten Chemie simuliert, wobei bei den Berechnungen auf den reduzierten Mechanismus von Smooke und das vereinfachte Diffusionsmodell ($Le = 1$) zurückgegriffen wurde.

Für diesen speziellen Fall ergeben sich zur Realisierung in FASTEST drei Schwierigkeiten:

1. Ableitung und Berechnung der Funktionalmatrix J des gesamten DGS,
2. das Lösen des Gleichungssystems (s. Gl. (3.66)) und
3. die Behandlung des Druckes P bzw. der Druckkorrektur während der zeitlichen Integration.

Die Darstellung von J wird in Abschnitt 5.4.2 noch sehr ausführlich dargestellt, da die Matrix aufgrund der theoretischen Ableitung der Methode, auch in Bezug auf die Rechenzeit, den Kern des Rosenbrock-Verfahrens (s. Gl. (3.62)) widerspiegelt. An die Berechnung von J schließt sich die Lösung des Gleichungssystems (2.Punkt) von Gl. (3.66) an. Diese muss in jedem Runge-Kutta-Schritt durchgeführt werden, um die “modifizierten” Funktionswerte $\Delta\psi_j$ (vgl. Gl. (3.65)) des aktuellen Schrittes j zu erhalten. Hierbei wurde auf vorhandene und etablierte Löser, speziell für dünn-besetzte Matrizen, zurückgegriffen. Hierfür wurden die Software-Bibliotheken ITPACK und SPARSEKIT II in FASTEST implementiert und verwendet [147, 112]. Dabei kann zwischen folgenden iterativen Lösungsmethoden gewählt werden:

- Iterative-Verfahren (Jacobi und SOR)
- Kyrlov-Unterraum-Verfahren:
 - Konjugierte-Gradienten Verfahren (CG, CGNR, BiCG, DBiCG)
 - Konjugierte-Gradienten mit Vorkonditionierung (JCG, SSORCG, BiCGSTAB)
 - Minimum Residuum Methoden (GMRES, FGMRES, DQMRES, TFQMR)
- Full Orthogonalization Method (FOM)

Aufgrund der Dimension des Gleichungssystems und der Konvergenzeigenschaften wurden für diese Simulationen hauptsächlich die Methoden SSORCG, BiCGSTAB und GMRES verwendet [120, 43]. Erstere ist in der Bibliothek ITPACK realisiert, während die beiden anderen Methoden in SPARSEKIT II abgebildet sind. Auf eine Parallelisierung des Gleichungslösers mittels eines Message Passing Interface (MPI) wie auch einer Multi-Processing (MP) Methode zur Berechnung auf mehreren CPU-Kernen wurde in diesem Stadium der Umsetzung des eindimensionalen Falles verzichtet. Wie schon eingangs angedeutet, wird auf die Berechnung der Impulstransportgleichung für diesen eindimensionalen Fall verzichtet. Dadurch lässt sich ein Korrekturverfahren für den Druck und Geschwindigkeit u umgehen (3. Punkt), da u nicht durch die Transportgleichung berechnet wird. Die Begründung dieser Maßnahme sowie die Berechnung von u wird im folgenden Abschnitt 5.4.1 beschrieben.

Es sei an dieser Stelle zur Vollständigkeit auch erwähnt, dass die Rosenbrock-Methoden den Vorteil der Vermeidung eines nicht-lineares Gleichungssystem durch ein Differential-algebraischen Gleichungen (DAE) verlieren würde [56]. Betrachtet man Gl. (3.24), würde sich diese hinsichtlich eines DAEs zu

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = f(t, \varphi, \Phi), \quad \varphi(t_0) = \varphi_0 \quad (5.22a)$$

$$0 = F(t, \varphi, \Phi), \quad \Phi(t_0) = \Phi_0 \quad (5.22b)$$

erweitern. Ein physikalisches Beispiel von Gl. (5.22) bildet die inkompressible Behandlung der Navier-Stokes Gleichungen, die ein DAE mit dem Hessenberg Index 2 beschreiben [3], wobei Gl. (5.22b) der Massenerhaltungsgleichung entsprechen würde. Hinsichtlich dieser

Tatsache wird Gl. (3.64) durch eine ε -embedded Form angepasst

$$\left[\frac{E}{\gamma \Delta_t} - \begin{pmatrix} J & \partial_\Phi f \\ \varepsilon^{-1} \partial_\varphi F & \varepsilon^{-1} \partial_\Phi F \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \Delta \varphi_j \\ \Delta \Phi_j \end{pmatrix} = \Delta_t \begin{pmatrix} f(g_j, G_j) \\ \varepsilon^{-1} F(g_j, G_j) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} J & \partial_\Phi f \\ \varepsilon^{-1} \partial_\varphi F & \varepsilon^{-1} \partial_\Phi F \end{pmatrix} \sum_{k=1}^{j-1} \lambda_{jk} \begin{pmatrix} \Delta \varphi_k \\ \Delta \Phi_k \end{pmatrix}, \quad (5.23)$$

um die Vorteile der Methode zu bewahren. Der Parameter ε kann durch Multiplikation und $\varepsilon = 0$ eliminiert werden [56, 87], woraus die Singularität in E entsteht.

5.4.1 Behandlung der Geschwindigkeit

In der Literatur werden zur vollständigen Beschreibung einer laminare, eindimensionalen Vormischflamme neben den Energie- und Spezies-Transportgleichungen die Massenerhaltung Gl. (2.21) aufgeführt [103]. Die Differentialgleichung zum Transport des Impulses wird dabei nicht benötigt, wodurch die Anwendung der ε -embedded Form der Rosenbrock Methode (s. Gl. (5.23)) vermieden wird.

Allerdings kann die stationäre Impulsgleichung zur Abschätzung des Druckfeldes herangezogen werden um die Annahme abzuleiten. Werden die viskosen Terme vernachlässigt, folgt für den eindimensionalen Fall, d.h. $i = 1$, aus Gl. (2.26)

$$\frac{\partial p}{\partial x_1} = -\rho u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x_1}. \quad (5.24)$$

(Der Index von u_1 wird im Folgenden aus Gründen dessen Eindeutigkeit und der Übersichtlichkeit weggelassen). Die Variation bzw. der Gradient des Druckes entlang der Flammenfront bewegt sich in $\mathcal{O}(1 \text{ Pa})$, was im Vergleich zu üblichen Umgebungsdrücken vernachlässigbar klein ist. Dies lässt sich durch Integration von Gl. (5.24) in den Grenzen von Ein- und Auslass herleiten:

$$\Delta p = \rho_{\text{in}} u_{\text{in}} (u_{\text{in}} - u_{\text{out}}) \approx \rho_{\text{in}} s_L^2 \left(1 - \frac{T_{\text{out}}}{T_{\text{in}}} \right), \quad (5.25)$$

wobei das Temperaturverhältnis für den stöchiometrischen Fall in $\mathcal{O}(10^1)$ liegt und das Quadrat von s_L für gewöhnliche Brennstoffe (außer H_2) und unabhängig vom Diffusionsmodell ungefähr $\mathcal{O}(10^{-1})$ beträgt. Aus kompressiblen Verbrennungsberechnungen lässt sich diese Tatsache bestätigen [103]. Daraus kann die Annahme gerechtfertigt werden, dass p über das komplette Rechengebiet als Konstante zur Berechnung von ρ gesetzt werden kann.

Die Geschwindigkeit u lässt sich entlang der Flamme durch $\rho(T, y_k, p_{\text{konst}})$ mit Hilfe der Massenerhaltungsgleichung als gute Näherung berechnen, wobei p im Folgenden dem Atmosphärendruck entspricht [81]. Damit ist gezeigt, dass die Lösung der Impulsgleichung im eindimensionalen (inkompressiblen) Fall redundant ist.

Die erforderliche Diskretisierung von Gl. (2.21) erfolgt analog wie bei den Transportgleichungen nach der Finiten-Volumen Methode und ist in Abb. 5.21 schematisch für eine innere Zelle P und dessen Nachbarzellen W und E dargestellt. Die grau hinterlegten Flächen, die durch die schwarz-gestrichelten Linien abgegrenzt sind, entsprechen den Kontrollvolumen aus der Diskretisierung der Transportgleichungen mit den Zellmittelpunkten W, P

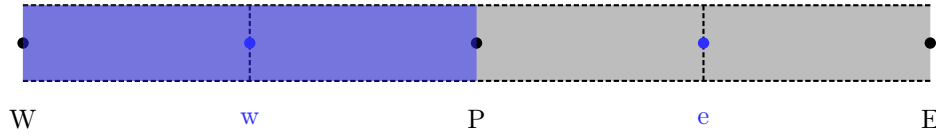


Abbildung 5.21 Diskretisierung von Gl. (2.21) zur Berechnung von u

und E sowie den Zellflächen w und e . Zur Berechnung von u_P ist es allerdings günstig die Zellmittelpunkte auf die jeweiligen Zellflächen zu verschieben, was durch die blaue Fläche gekennzeichnet ist. Diese Maßnahme erfolgt aufgrund der Tatsache, dass sich bei einem äquidistanten Gitter und der linearen Interpolation (CDS) von u_w bzw. u_e die Größe u_P in deren Summe aus der Gleichung eliminieren würden. Daher wird im Gegensatz dazu die diskretisierte Form der Massenerhaltungsgleichung durch

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_w \delta V = - \sum_c (\rho u)_c n_c S_c \quad \text{mit } c := \{W, P\}. \quad (5.26)$$

gegeben. Wird die zeitliche Änderung der Dichte an der Stelle w durch die CDS Methode interpoliert, lässt sich u_P durch Umstellen von Gl. (5.26) berechnen

$$u_P = \frac{1}{\rho_P} \left[\rho_W u_W - \delta V \left(\left(\frac{x_P - x_w}{x_P - x_W} \right) \left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_P + \left(\frac{x_w - x_W}{x_P - x_W} \right) \left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_W \right) \right], \quad (5.27)$$

wobei sich die Gleichung bei einem äquidistanten Gitter zu

$$u_P = \frac{1}{\rho_P} \left[\rho_W u_W - \frac{1}{2} (x_P - x_W) \left(\left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_P + \left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_W \right) \right] \quad (5.28)$$

vereinfachen lässt. Mit den Randbedingungen

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_{x=x_{\text{in}}} = 0 \quad \text{und} \quad \rho_{\text{in}} u_{\text{in}} = \text{konst}. \quad (5.29)$$

sowie Gl. (5.28) lässt sich das Geschwindigkeitsfeld durch vorwärts einsetzen der diskretisierten Größen explizit lösen. Somit kann auf die Lösung der Impulstransportgleichung und der daraus resultierenden Druckkorrektur zur Berechnung der Geschwindigkeit u im eindimensionalen Fall in guter Näherung (s.oben) verzichtet werden.

5.4.2 Berechnung der Ableitungsmatrix

Die Ableitungsmatrix J stellt, wie oben schon erwähnt, den Kern des Verfahrens und wurde in Gl. (3.62) für diese Methode eingeführt. Die Funktionalmatrix lässt sich durch das dyadische Produkt der partiellen Ableitungen nach φ und den Rechthandseiten \mathbf{f}

$$J = \left(\frac{\partial}{\partial \varphi_{k,c_i}} \right) \otimes (f_k(\varphi)) \in \mathbb{R}^{M \times M} \quad \forall \varphi \in \mathbb{R}^M \quad (5.30)$$

definieren [12]. Die Dimension des DGLs ist durch M gegeben, welche sich aus dem Produkt der Anzahl der transportierten Größen $k = 1, \dots, n_k$ ($n_k = n_s + 1$, d.h. Spezies- und

Enthalpie-Transport) und Zellen N mit $c_i = c_1, \dots, c_N$ zusammensetzt. Daraus ergibt sich mit Gl. (5.30)

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\varphi)}{\partial \varphi_{1,c_1}} & \dots & \frac{\partial f_1(\varphi)}{\partial \varphi_{1,c_N}} & \frac{\partial f_1(\varphi)}{\partial \varphi_{2,c_1}} & \dots & \frac{\partial f_1(\varphi)}{\partial \varphi_{2,c_N}} & \dots & \frac{\partial f_1(\varphi)}{\partial \varphi_{n_k,c_N}} \\ \frac{\partial f_2(\varphi)}{\partial \varphi_{1,c_1}} & \dots & \frac{\partial f_2(\varphi)}{\partial \varphi_{1,c_N}} & \frac{\partial f_2(\varphi)}{\partial \varphi_{2,c_1}} & \dots & \frac{\partial f_2(\varphi)}{\partial \varphi_{2,c_N}} & \dots & \frac{\partial f_2(\varphi)}{\partial \varphi_{n_k,c_N}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_{n_k}(\varphi)}{\partial \varphi_{1,c_1}} & \dots & \frac{\partial f_{n_k}(\varphi)}{\partial \varphi_{1,c_N}} & \frac{\partial f_{n_k}(\varphi)}{\partial \varphi_{2,c_1}} & \dots & \frac{\partial f_{n_k}(\varphi)}{\partial \varphi_{2,c_N}} & \dots & \frac{\partial f_{n_k}(\varphi)}{\partial \varphi_{n_k,c_N}} \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

die vollständige Beschreibung von J , wobei für den eindimensionalen Fall

$$f_k = (a^k(c_i)), \quad i = 1, \dots, N \quad \text{und} \quad f_k \in \mathbb{R}^{N \times N} \quad (5.32)$$

mit der Menge C

$$c_i \rightarrow C = \left\{ \begin{array}{ll} [c_i, c_{i+1}] := [P, E], & i = 1 \\ [c_{i-1}, c_i, c_{i+1}] := [W, P, E], & 1 < i < N \\ [c_{i-1}, c_i] := [W, P], & i = N \end{array} \right\} \quad (5.33)$$

gilt. Daraus ergeben sich mit

$$a^k(c_i) = \left(\begin{array}{ll} a_c^k(c_i) & \forall c \in C \\ 0 & \forall c \notin C \end{array} \right)^T, \quad j = 1, \dots, N \quad (5.34)$$

die Parameter $a_c^k(c_i)$ aus der Interpolationsvorschrift der diskretisierten Differentialgleichung von φ_k .

Mit Gl. (5.31) wird deutlich, dass eine numerische Differenzierung für ein DGL mit einer großen Anzahl von Zellen N und transportierten Größen n_k mit einem enormen Rechenaufwand verbunden ist. Dies kann durch den Differenzenquotienten (vgl. auch Gl. (4.18))

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial \varphi_{i,c_i}} \right) \approx \frac{f_k(\varphi_k + \delta_{ki} \delta_{c_k c_i} \Delta \varphi_{i,c_i}) - f_k(\varphi_k)}{\Delta \varphi_{i,c_i}} \quad (5.35)$$

deutlich gemacht werden, wobei c_k wie c_i und $c_k \in C$ die Zuordnung der Diskretisierung beschreibt. Betrachtet man Gl. (5.35) ohne jegliche Annahmen, so werden formal gesehen $(M + 1)$ Auswertungen der RHS f_k für $k = 1, \dots, n_k$ benötigt. Daher wird im Folgenden eine analytische bzw. semi-analytische Lösung von J detailliert abgeleitet.

Im Fall des Integrationsverfahrens nach Rosenbrock wurde für die räumliche Diskretisierung ausschließlich die CDS Methode verwendet, da in FASTEST erstmals die Funktionalität des Rosenbrock Verfahrens gezeigt werden soll. Die Vorzüge des TVD-Verfahrens bzgl. der Stabilität, die ursprünglich in FASTEST für die Transportgleichungen verwendet werden, ist für die folgende Betrachtung nicht relevant. Diese Vorschrift würde zu weiteren Summanden wie auch zu weiteren Diagonaleinträgen neben W und E in Gl. (5.31) führen, da neben den Abhängigkeiten der Zellwerten von W und E auch deren Nachbarnschaften WW sowie EE in Betracht kommen (vgl. Gl. (3.19)).

Die Differentialgleichung für den Transport von Spezies und Enthalpie wird aus Gründen der Übersichtlichkeit im Folgenden in ihrer allgemeinen Form durch

$$\rho \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} + \underbrace{\varphi_k \frac{\partial \rho}{\partial t}}_{-\frac{\partial \rho u}{\partial x}} = -\frac{\partial \rho u \varphi_k}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \Gamma_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial x} \right) + \omega_k \quad (5.36)$$

beschrieben. Der zweite Term der linken Seite von Gl. (5.36) kann, wie angedeutet, durch Umstellen von Gl. (2.21) mit dem Gradienten des Massenvolumenflusses ersetzt werden. Daraus lässt sich die diskretisierte Form des Zellmittelpunktes P, die für alle c_i Gültigkeit hat, direkt ableiten

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_{k,P}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_P} \left(\underbrace{\left[\varphi_{k,P} \left(\sum_c (\rho u)_c n_c \delta S_c \right) \right]}_{T_1} - \underbrace{\left(\sum_c (\rho u \varphi_k)_c n_c \delta S_c \right)}_{T_2} \right. \\ \left. + \underbrace{\left(\sum_c \rho_c \Gamma_c \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial x} \right) \Big|_c \delta S_c \right)}_{T_3} \right] \frac{1}{\delta V} + \omega_k \right). \quad (5.37) \end{aligned}$$

Es gilt zu beachten, dass nicht die jeweiligen Größen ρ_c , u_c und $\varphi_{k,c}$ auf die Zellflächen c interpoliert werden, sondern die Flüsse $(\rho u)_c$ sowie $(\rho u \varphi_k)_c$. Eine Abschätzung der Differenz der unterschiedlichen Bilanzierung der Größen wird im folgenden Unterabschnitt ausführlich dargestellt. Durch diese Maßnahme verringert sich die Fehlerordnung der geometrischen Approximation von ρ_c , u_c und $\varphi_{k,c}$. Allerdings werden die Ableitungen der Terme T_1 und T_2 in Gl. (5.31) erheblich vereinfacht (s. Abschnitt 5.4.2.2).

5.4.2.1 Fehlerabschätzung bei der Bilanzierung der CDS-Methode

Eine Fehlerabschätzung kann durch die Differenz $\delta \varepsilon_{\rho u}^{\text{norm}}$ bzw. $\delta \varepsilon_{\rho u \varphi_k}^{\text{norm}}$ der beiden Ansätze aus der jeweiligen Taylorreihenentwicklung um x_P berechnet werden

$$(\rho u)_c \cong \rho_P u_P + \underbrace{(x_c - x_P)}_{\Delta_{x_c}} \underbrace{\left(\frac{\partial \rho u}{\partial x} \Big|_{x_P} \right)}_{\partial_x (\rho u)} + C_{\rho u}^1 \quad (5.38a)$$

$$\rho_c u_c \cong \rho_P u_P + \Delta_{x_c} \underbrace{(\rho_P \partial_x u + u_P \partial_x \rho)}_{\partial_x (\rho u)} + \Delta_{x_c}^2 \partial_x \rho \partial_x u + C_{\rho u}^2 \quad (5.38b)$$

bzw.

$$(\rho u \varphi_k)_c \cong \rho_P u_P \varphi_{k,P} + \Delta_{x_c} \partial_x (\rho u \varphi_k) + C_{\rho u \varphi}^1 \quad (5.39a)$$

$$\begin{aligned} \rho_c u_c \varphi_{k,c} \cong \rho_P u_P \varphi_{k,P} + \Delta_{x_c} \partial_x (\rho u \varphi_k) + \Delta_{x_c}^2 \left(\rho_P \partial_x u \partial_x \varphi_k + \dots \right. \\ \left. \dots u_P \partial_x \rho \partial_x \varphi_k + \varphi_{k,P} \partial_x \rho \partial_x u \right) + \Delta_{x_c}^3 (\partial_x \rho \partial_x u \partial_x \varphi_k) + C_{\rho u \varphi}^2. \end{aligned} \quad (5.39b)$$

Aus Gl. (5.38) und Gl. (5.39) folgt die Differenz bzw. Abweichung der unterschiedlichen

Bilanzierung der Interpolationsmethode unter Vernachlässigung des Abbruchfehlers C_χ^i der zweiten Ordnung für den Massenvolumenfluss

$$\delta\varepsilon_{\rho u}^{\text{norm}} = \left| \frac{\rho_c u_c - (\rho u)_c}{\rho_P u_P} \right| = \Delta_{x_c}^2 \left| \frac{(\partial_x \rho \partial_x u)}{\rho_P u_P} \right| \quad (5.40a)$$

sowie für die Spezies- bzw. Enthalpiemassenvolumenflüsse

$$\delta\varepsilon_{\rho u \varphi_k}^{\text{norm}} = \Delta_{x_c}^2 \left| \frac{(\rho_P \partial_x u \partial_x \varphi_k + u_P \partial_x \rho \partial_x \varphi_k + \varphi_{k,P} \partial_x \rho \partial_x u)}{\rho_P u_P \varphi_{k,P}} \right| + \Delta_{x_c}^3 \left| \frac{(\partial_x \rho \partial_x u \partial_x \varphi_k)}{\rho_P u_P \varphi_{k,P}} \right|. \quad (5.40b)$$

Dabei bezieht sich die Normierung auf die Flüsse die am Zellmittelpunkt P ($\rho_P u_P$ bzw. $\rho_P u_P \varphi_{k,P}$) gegeben sind. Der zweite Term von Gl. (5.40b) wird in folgender Betrachtung vernachlässigt, da die geometrische Auflösung im Bereich von wenigen μm liegt, woraus $\Delta_{x_c}^3 \ll \Delta_{x_c}^2$ folgt.

Die Gradienten sind in Abb. 5.22 für eine eindimensionale, stöchiometrische Vormischflamme bei $T_{\text{in}} = 300\text{ K}$ mit einer Einströmgeschwindigkeit $u_{\text{in}} = 0.1\text{ m/s}$ abgebildet. Dabei wurde auf Referenzlösungen zurückgegriffen, die sowohl mit CHEM1D als auch mit

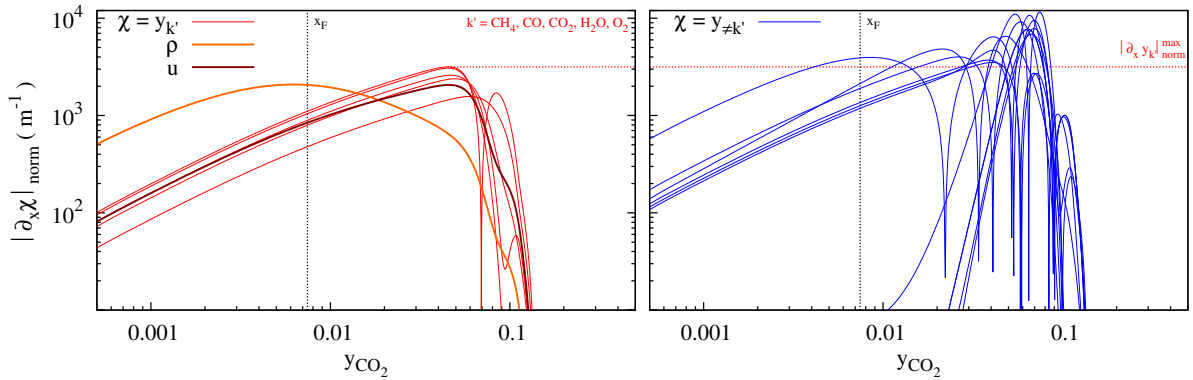


Abbildung 5.22 Normierte Gradienten von ρ , u und $y_{k'}$ der Hauptreaktanten (links) und $y_{\neq k'}$ der Zwischenspezies (rechts).

FASTEST generiert wurden. Für Letztere wurden die Gitterweiten Δ_x (wobei $\Delta_x = 2\Delta_{x_c}$ bei äquidistantem Gitter) der Zellen mit 5, 10, 20 und 39 μm aufgelöst. Da CHEM1D nur stationäre Flamelets generieren kann, wurde die Geschwindigkeit anhand Gl. (5.28) nachträglich berechnet. Die transiente Änderung der Dichte wurde aus den Lösungen von FASTEST linear approximiert.

Es ist zu erkennen, dass die normierten Gradienten

$$|\partial_x \chi|_{\text{norm}} = \left| \frac{\partial_x \chi}{\chi_{\text{max}}} \right| \quad (5.41)$$

der Zwischenspezies wesentlich höhere Werte erreichen als die der Hauptreaktanten k' und das Maximum von Letzteren bis um den Faktor drei übersteigen. Dabei wird das erste lokale Maximum des Reaktanten von H_2O_2 schon bei der Flammenposition x_F erreicht und übersteigt die der Hauptspezies (vgl. rote Linie). Die globalen Maximalwerte ($> 10^4\text{ m}^{-1}$) werden von H, OH und O in der Flammenmitte bei $y_{\text{CO}_2} \approx 0.05$ erreicht. Obwohl die

Gradienten der anderen Zwischenspezies ein ähnlichen Verhalten und Größenordnung besitzen, zeigen diese dazu im späteren Vergleich eine untergeordnete Rolle (s. unten). Während sich der Gradient der Geschwindigkeit u am Verhalten der Hauptspezies orientiert, zeigt die Steigung der Dichte schon vor der Flammenposition ihren Maximalwert. Dabei liegen die Lösungen sowohl von ρ , u und $\varphi_{k'}$ ungefähr in der selben Größenordnung.

Schließlich lassen sich mit Hilfe der Gradienten die Fehler der beiden Interpolationsmethoden mit Gl. (5.40) vergleichen. Im linken Schaubild von Abb. 5.23 sind die Ergebnisse

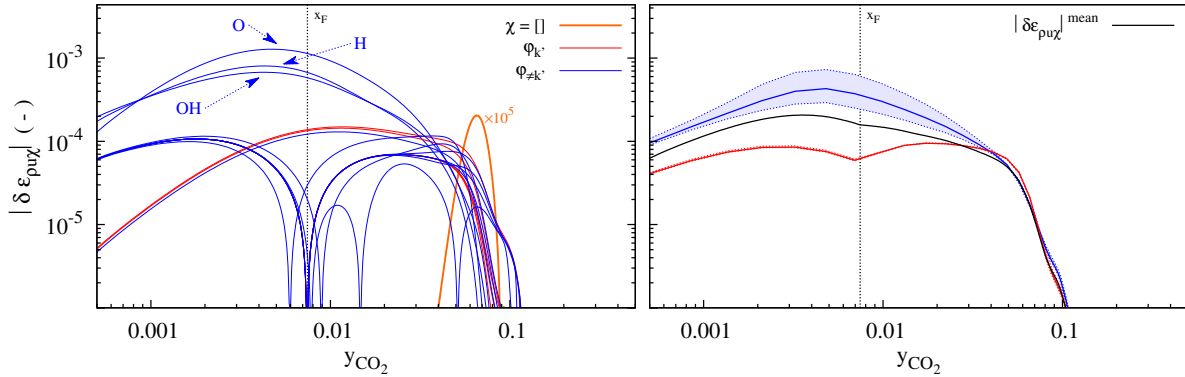


Abbildung 5.23 Differenz $\delta\epsilon_{\rho u \chi}^{\text{norm}}$ beider Interpolationsmethoden für den Massenvolumenfluss und derer Spezies (links; Farbkennung wie in Abb. 5.22) bei $\Delta_x = 5 \mu\text{m}$. Mittelwerte der Flüsse in der jeweiligen Gruppe (rechts), im Vergleich zum gesamten Mittel (schwarze Linie).

der Referenzlösung mittels CHEM1D gezeigt. Die Differenz von Gl. (5.38) und Gl. (5.39) liegen im Bereich von 0.01 % für die Hauptspezies und 0.1 % für die Zwischenspezies, wobei in diesem Fall eine räumliche Auflösung von $5 \mu\text{m}$ angenommen wurde. Es lässt sich zeigen, dass, wie oben schon erwähnt, die Spezies O, H und OH die größte Abweichungen verursachen. Die Fehler der anderen Zwischenspezies liegen in der Größenordnung der Hauptspezies und unterscheiden sich hauptsächlich in deren Verlauf. Um die Flammenposition bei x_F zeigen die meisten Zwischenspezies eine geringere Abweichung als die der Hauptspezies, was u.a. auf das Verhalten der Quellterme wie auch deren Verfügbarkeit zurückgeführt werden kann. Vorallem die Quellterme der reaktiven Zwischenspezies besitzen in vergleichbarer Größenordnung eine Quelle sowie Senke im Reaktionsverlauf.

Betrachtet man $\delta\epsilon_{\rho u}^{\text{norm}}$ (orangefarbene Linie) des reinen Massenvolumenflusses lässt sich zeigen, dass diese um den Faktor von ca. 1 Mio. kleiner als die der Massenvolumenflüsse von $\varphi_{k'}$ ist und kann daher als vernachlässigbar angenommen werden. Dies kann aus einer Größenordnungsabschätzung von Gradienten und geometrischer Auflösung wie auch aus den Ergebnissen der anderen Referenzlösungen ($\Delta_x \leq 39 \mu\text{m}$) durch Gl. (5.40) bestätigt werden. Aus Letzteren lässt sich das Maximum des Mittelwertes für die in der Abbildung angenommene Auflösung mit $1.9 \cdot 10^{-9}$ und einer Standardabweichung von 5 % angeben. Vergleich man allerdings das Fehlerverhalten mit den normierten Gradienten in Abb. 5.22, zeigt sich, dass der Verlauf für alle Spezies maßgeblich durch die Steigung von ρ bestimmt wird. Besonders im vorderen Bereich von x_F ist dies deutlich zu erkennen. Erst mit zunehmender Konzentration von CO_2 , das der eigentlichen Verbrennung gleichkommt, nimmt schließlich der Anteil des Fehlers aus den Gradienten $\partial_x \varphi_k$ zu.

Im rechten Schaubild sind die Mittelwerte der Flüsse der Speziesgruppen k' und $\neq k'$ sowie

die Kombination (schwarze Linie) aus dem Vergleich mit den anderen Referenzlösungen von CHEM1D und FASTEST gezeigt. Dabei stellt die farbige Fläche den Variationsbereich der unterschiedlichen Ergebnisse dar. Die Dominanz von $\partial_x \rho$ bis x_F zur Berechnung von $\delta \varepsilon_{\rho u \chi}^{\text{norm}}$ wird in dieser Darstellungsform nochmals deutlicher.

In Abb. 5.24 sind die Mittelwerte der einzelnen Referenzlösungen anhand deren Profils wie auch das Maximum in Abhängigkeit von der jeweiligen Gitterweite gezeigt. Die Lösun-

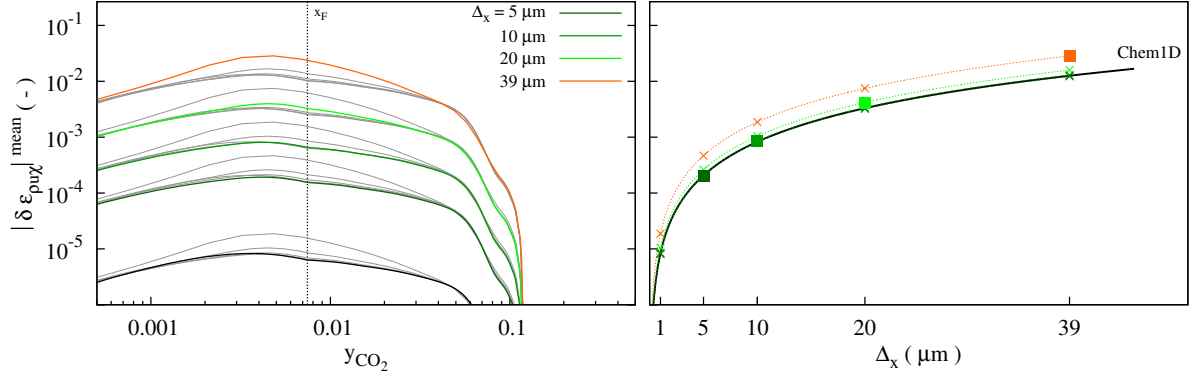


Abbildung 5.24 $|\delta \varepsilon_{\rho u \chi}|^{\text{mean}}$ der unterschiedlichen Referenzlösungen. Links: Das Profil in Abhängigkeit des CO_2 -Massenbruchs; rechts: Maximum des Mittelwertes in Abhängigkeit der Gitterweite.

gen, die mit FASTEST generiert wurden sind farblich gekennzeichnet (CHEM1D: schwarze Linie).

Im linken Schaubild sind in Anlehnung an Abb. 5.26 die Mittelwerte anhand des Reaktionsfortschritts gezeigt. Die grauen Linien sind die Fehlerkurven der anderen Lösungen im Vergleich dazu, die durch Gl. (5.40b) mit der entsprechenden Gitterweite berechnet wurden. Wie zu erwarten, nimmt der Fehler mit steigendem Δ_x zu, wobei das Profil sich für die Lösung bei $\Delta_x = 39 \mu\text{m}$ leicht von den anderen unterscheiden. Dies lässt sich durchaus mit der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Gitterabhängigkeit der Flamme begründen.

Im rechten Schaubild der Abbildung lässt sich Gl. (5.40b) anschaulich verdeutlichen. Die Lösung von CHEM1D, die im Bereich der Flamme mit $\Delta_x = 1 \mu\text{m}$ aufgelöst ist, dient als Referenz. Die Rechtecke repräsentieren die Maximalwerte der anderen Ergebnisse bei der jeweiligen Auflösung. Diese liefern eine sehr gute Übereinstimmung mit der Referenz, d.h. die quadratische Abhängigkeit von Δ_x bezogen auf die Abweichung durch die unterschiedliche Bilanzierung der Flüsse der Interpolationsmethode kann sehr gut als erste Näherung anhand Gl. (5.40) abgeschätzt werden. Zur Vollständigkeit ist die Abhängigkeit von Δ_x der Lösungen von FASTEST in der jeweiligen Farbe als gestrichelte Linie zum Vergleich dargestellt.

Zusammengefasst lässt sich zeigen, dass die mittlere Abweichung im Vergleich für die hier betrachteten Auflösungen der Simulationen mit FASTEST im Bereich von 0.01 % bis 2 % liegen. Es sei jedoch erwähnt, dass die Zwischenspezies, wie im rechten Schaubild von Abb. 5.23 verdeutlicht, eine größere Differenz zum gezeigten Mittelwert haben und daher für diese Speziesgruppe vereinzelt eine Abweichung bis zu 10 % bei $\Delta_x = 39 \mu\text{m}$ festgestellt werden kann.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die oben gemachte Annahme zur Interpo-

lation der entsprechenden Flüsse, und nicht deren einzelnen Größen, die Differenz bzw. der Fehler im Vergleich in einem überschaubaren Bereich bleiben. Im Folgenden können schließlich die Ableitungen von Gl. (5.31) anhand Gl. (5.37) gegeben werden.

5.4.2.2 Formulierung der Einträge der Ableitungsmatrix

Die Ableitungen werden anhand der allgemeinen Variable φ in den jeweiligen Gruppen T_1 , T_2 und T_3 für alle c_i gegeben. Für den Einlass (d.h. $i = 1$ wird der Index “in” verwendet) sind konstante Werte als Randbedingung gegeben, während der Auslass (mit $i = N$ folgt der Index “out”) mit einem Nullgradienten definiert wird.

Konvektiver Term T_1 :

Da die Dichte ρ_P von $\varphi_{k,P}$ abhängig ist, wird $1/\rho_P$ jeweils mit den einzelnen Termen T_j in Gl. (5.37) betrachtet. Damit folgt für den ersten Summanden T_1

$$T_1 = \frac{1}{\rho_P} \varphi_{k,P} [\lambda_e(\rho u)_E - \lambda_w(\rho u)_W - (\lambda_e - \lambda_w)(\rho u)_P]. \quad (5.42a)$$

mit den geometrischen Faktoren

$$\lambda_w = \frac{x_P - x_W}{x_P - x_W} \quad \text{und} \quad \lambda_e = \frac{x_E - x_P}{x_E - x_P} \quad (5.43)$$

im eindimensionalen Fall. Die in Abschnitt 5.4.4 gezeigten Simulationen wurden auf einem äquidistanten Gitter gerechnet, wodurch sich λ_w und λ_e zu $\frac{1}{2}$ vereinfachen. Diese Tatsache wurde auch in dieser Form in FASTEST implementiert und die Parameter als unabhängige Konstanten verwendet. Dadurch verkürzt sich Gl. (5.42a) zu

$$T_1 = \frac{1}{2\rho_P} \varphi_{k,P} [(\rho u)_E - (\rho u)_W], \quad (5.42b)$$

wodurch sich eine Abhängigkeit des Massenstromes bei P eliminiert. Daraus ergeben sich die Ableitungen von T_1 der inneren Zellen W, P und E von Gl. (5.31) gemäß

$$\frac{\partial T_1}{\partial \varphi_{i,c}} = (-1)^{\delta_{wc}} \frac{1}{2\rho_P} u_c \frac{\partial \rho_c}{\partial \varphi_{i,c}}, \quad c \in c_\varphi = \{W, E\} \quad (5.44a)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial \varphi_{i,P}} = \frac{1}{2\rho_P} [(\rho u)_E - (\rho u)_W] \left(\frac{\partial \varphi_{k,P}}{\partial \varphi_{i,P}} - \frac{1}{\rho_P} \varphi_{k,P} \frac{\partial \rho_P}{\partial \varphi_{i,P}} \right), \quad (5.44b)$$

wobei δ_{wc} das Kronecker-Delta bezogen auf c der entsprechenden Ableitungsgröße darstellt. Der erste Ableitungsterm kann in Gl. (5.44b) durch das Kronecker-Delta δ_{ki} ersetzt werden, wenn φ_k einer Spezies entspricht. Im Gegensatz dazu muss die Differenzierung von h_s nach φ_k explizit gegeben sein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird allerdings im Folgenden dieser Ableitungsterm für alle möglichen Fälle mit δ_{ki} abgekürzt. Auf den Term $\partial \rho / \partial \varphi_i$ wird am Ende dieses Abschnittes ausführlicher eingegangen.

Die Randzellen für den Einlass bzw. Auslass ergeben sich entsprechend zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{1,\text{in}}}{\partial \varphi_{i,P}} &= \frac{1}{2\rho_P} \left((\varphi_k u)_P \frac{\partial \rho_P}{\partial \varphi_{i,P}} + \right. \\ &\quad \left. \left[\sum_c^{c_\varphi} (\rho u)_c - 2(\rho u)_{\text{in}} \right] \left(\delta_{ki} - \frac{1}{\rho_P} \varphi_{k,P} \frac{\partial \rho_P}{\partial \varphi_{i,P}} \right) \right) \end{aligned} \quad (5.44c)$$

bzw.

$$\frac{\partial T_{1,\text{out}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} = \frac{1}{2\rho_{\text{P}}} \left(\delta_{ki} \left[\sum_c^{\{\text{W,P}\}} (-1)^{\delta_{\text{W}c}} (\rho u)_c \right] + \frac{1}{\rho_{\text{P}}} \varphi_{k,\text{P}} (\rho u)_{\text{W}} \frac{\partial \rho_{\text{P}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} \right). \quad (5.44d)$$

Die Ableitungen $\partial T_{1,\text{in}}/\partial \varphi_{i,\text{E}}$ und $\partial T_{1,\text{out}}/\partial \varphi_{i,\text{W}}$ entsprechen durch die jeweilige Wahl von c der Gl. (5.44a).

Konvektiver Term T_2 :

Analog zur Behandlung von T_1 folgt für den zweiten Term T_2

$$T_2 = \frac{1}{2\rho_{\text{P}}} [(\varphi_k \rho u)_{\text{E}} - (\varphi_k \rho u)_{\text{W}}] \quad (5.45)$$

Mit Gl. (5.44a) folgt

$$\frac{\partial T_2}{\partial \varphi_{i,c}} = \left[(-1)^{\delta_{\text{E}c}} \frac{1}{2\rho_{\text{P}}} \delta_{ki} (\rho u)_c \right] - \frac{\partial T_1}{\partial \varphi_{i,c}} \quad (5.46a)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} = \frac{1}{2\rho_{\text{P}}^2} \left(\sum_c^{c_{\varphi}} (-1)^{\delta_{\text{W}c}} (\varphi_k \rho u)_c \right) \frac{\partial \rho_{\text{P}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}}, \quad (5.46b)$$

wobei, wie bei Gl. (5.44a), $c \in c_{\varphi}$ ist. Die Randbedingungen liefern

$$\frac{\partial T_{2,\text{in}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} = \frac{1}{2\rho_{\text{P}}} \left(\frac{1}{\rho_{\text{P}}} [(\varphi_k \rho u)_{\text{E}} - 2(\varphi_k \rho u)_{\text{in}}] \frac{\partial \rho_{\text{P}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} - \delta_{ki} (\rho u)_{\text{P}} \right) \quad (5.46c)$$

und

$$\frac{\partial T_{2,\text{out}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} = -\frac{1}{2\rho_{\text{P}}} \left(\delta_{ki} (\rho u)_{\text{P}} + \frac{1}{\rho_{\text{P}}} (\varphi_k \rho u)_{\text{W}} \frac{\partial \rho_{\text{P}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} \right). \quad (5.46d)$$

Sowohl $\partial T_{2,\text{in}}/\partial \varphi_{k,\text{E}}$ und $\partial T_{2,\text{out}}/\partial \varphi_{k,\text{W}}$ können analog wie bei T_1 durch Gl. (5.46a) berechnet werden.

Diffusiver Term T_3 :

Die Diskretisierung des Terms T_3 liefert:

$$T_3 = \frac{1}{4\rho_{\text{P}}\Delta_x} \left[\underbrace{(\rho_{\text{E}} + \rho_{\text{P}})}_{\rho_{\text{EP}}} \Gamma_{\text{EP}} \underbrace{(\varphi_{k,\text{E}} - \varphi_{k,\text{P}})}_{\Delta_{\varphi_k}^{\text{EP}}} - \rho_{\text{WP}} \Gamma_{\text{WP}} \Delta_{\varphi_k}^{\text{WP}} \right], \quad (5.47)$$

wobei die geometrischen Faktoren des äquidistanten Gitter sich zu $\frac{1}{4}$ multiplizieren. Die Ableitungen der inneren Zellen lassen sich durch

$$\frac{\partial T_3}{\partial \varphi_{i,c}} = (-1)^{\delta_{\text{W}c}} \frac{1}{4\rho_{\text{P}}\Delta_x} \left(\Delta_{\varphi_k}^{\text{cP}} \left[\Gamma_{\text{cP}} \frac{\partial \rho_c}{\partial \varphi_{i,c}} + \rho_{\text{P}c} \frac{\partial \Gamma_c}{\partial \varphi_{i,c}} \right] + (-1)^{\delta_{\text{W}c}} \rho_{\text{cP}} \Gamma_{\text{cP}} \delta_{ki} \right) \quad (5.48a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_3}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} = \frac{1}{\rho_{\text{P}}} \left[T_3 \frac{\partial \rho_{\text{P}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} + \frac{1}{4\Delta_x} \left(\sum_c \left((-1)^{\delta_{\text{W}c}} \Delta_{\varphi_k}^{\text{Pc}} \dots \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \dots \left[\Gamma_{\text{cP}} \frac{\partial \rho_{\text{P}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} + \rho_{\text{cP}} \frac{\partial \Gamma_{\text{P}}}{\partial \varphi_{i,\text{P}}} \right] \right) - \delta_{ki} \sum_c \rho_{\text{cP}} \Gamma_{\text{cP}} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.48b)$$

zusammenfassen, wobei die Laufzahl c der gleichen Menge wie in Gl. (5.44a) und Gl. (5.46a) entspricht. Wie für die Dichte werden die Ableitungen der Transportkoeffizienten $\partial\Gamma/\partial\varphi_i$ weiter unten beschrieben. Für die Behandlung der Randzellen erhält man

$$\frac{\partial T_{3,\text{in}}}{\partial\varphi_{i,\text{P}}} = \frac{1}{\rho_{\text{P}}} \left[T_{3,\text{in}} \frac{\partial\rho_{\text{P}}}{\partial\varphi_{i,\text{P}}} + \frac{1}{4\Delta_x} \left(\Delta_{\varphi_k}^{\text{EP}} \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots \left[\Gamma_{\text{EP}} \frac{\partial\rho_{\text{P}}}{\partial\varphi_{i,\text{P}}} + \rho_{\text{EP}} \frac{\partial\Gamma_{\text{P}}}{\partial\varphi_{i,\text{P}}} \right] - [(\rho\Gamma)_{\text{EP}} + 2(\rho\Gamma)_{\text{in}}] \delta_{ki} \right) \right] \quad (5.48c)$$

$$\frac{\partial T_{3,\text{out}}}{\partial\varphi_{i,\text{P}}} = -\frac{1}{\rho_{\text{P}}} \left[T_{3,\text{out}} \frac{\partial\rho_{\text{P}}}{\partial\varphi_{i,\text{P}}} + \frac{1}{4\Delta_x} \left(\Delta_{\varphi_k}^{\text{WP}} \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots \left[\Gamma_{\text{WP}} \frac{\partial\rho_{\text{P}}}{\partial\varphi_{i,\text{P}}} \rho_{\text{WP}} \frac{\partial\Gamma_{\text{P}}}{\partial\varphi_{i,\text{P}}} \right] + \rho_{\text{WP}} \Gamma_{\text{WP}} \delta_{ki} \right) \right] \quad (5.48d)$$

Wie auch bei den konvektiven Termen lässt sich zur Berechnung von $\partial T_{3,\text{in}}/\partial\varphi_{i,\text{E}}$ und $\partial T_{3,\text{out}}/\partial\varphi_{i,\text{W}}$ die Gl. (5.48a) heranziehen.

Dichte ρ , Diffusionsterme Γ_k und Quellterm ω_k :

Sowohl die Ableitungsterme von ρ und Γ lassen sich einfacher als Differenzenquotienten berechnen als ihre analytische Form abzuleiten. Für Letztere wäre bspw. die Lösung der Dichte anhand des idealen Gasgesetzes durch

$$\frac{\partial\rho}{\partial\varphi_i} = \frac{p}{RT} \left(\frac{\partial\bar{M}}{\partial\varphi_i} + \frac{\bar{M}}{T} \frac{\partial T}{\partial\varphi_i} \right) \quad (5.49)$$

definiert und zeichnet sich besonders durch die nicht-triviale Lösungen von $\partial T/\partial\varphi_i$ aus (s. unten). Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich für den Diffusionskoeffizienten Γ_k . Allerdings vereinfacht sich für das hier verwendete Diffusionsmodell mit $Le = 1$ die Gl. (5.48) für den Speziestransport mit $\partial\Gamma/\partial\varphi_i = 0$ für $i = 1, \dots, n_{\text{s}}$.

Die Abhängigkeiten des Quellterms ω_k bzgl. φ_{k,c_i} beziehen sich ausschließlich auf den Wert des Zellmittelpunktes P. Jedoch kann die analytische Lösung, wie in Abschnitt 4.2.3 abgeleitet, nicht verwendet werden, da φ_k den Massenbrüchen und der sensiblen Enthalpie entspricht. Somit ist auch die isotherme Annahme von ω_k in Gl. (5.36) aufgrund Gl. (3.66) nicht mehr möglich. Anhand der Fortschrittsrate soll die Komplexität der Ableitung des Quellterms im Vergleich zu Gl. (4.20) für eine einfache Elementarreaktion ($\mathcal{C}_j = 1$) exemplarisch gezeigt werden.

$$\frac{\partial q_j}{\partial\varphi_i} = \left[\left(\prod_{k=1}^{n_{\text{s}}} c_k^{\nu'_{kj}} \right) \frac{\partial k_{\text{fj}}}{\partial T} - \left(\prod_{k=1}^{n_{\text{s}}} c_k^{\nu''_{kj}} \right) \frac{\partial k_{\text{rj}}}{\partial T} \right] \frac{\partial T}{\partial\varphi_i} + \underbrace{\frac{\rho}{\bar{M}} \left(\frac{\partial y_i}{\partial\varphi_i} - \frac{y_i}{T} \frac{\partial T}{\partial\varphi_i} \right)}_{\frac{\partial c_i}{\partial\varphi_i}} \frac{\partial \mathcal{R}_j}{\partial c_i} \quad (5.50)$$

Da T aus den jeweiligen NASA/NIST-Polynomen der Spezies durch ein Newton/Bisektion-Verfahren approximiert wird, spiegelt sich die Schwierigkeit der analytischen Lösung, wie oben, vor allem in den Termen $\partial T/\partial\varphi_i$ wieder. Müssen auch druckabhängige Reaktionskonstanten beachtet werden, erhöht sich der Aufwand deutlich

(vgl. hierzu Gl. (4.22) und Gl. (4.23)). Daher lässt sich eine numerische Approximation mit der theoretischen Korrelation der Temperatur begründen und es ist günstiger diese Ableitungen mit dem Differenzenquotienten Gl. (5.35) zu berechnen.

Zusammenfassung

Mit den Gl. (5.44), (5.46) und (5.48) ist die analytische Lösung der diskretisierten Transportgleichungen für die Funktionalmatrix J gegeben, wobei die physikalischen Größen ρ , Γ sowie die Quellterme mittels dem Differenzenquotienten berechnet werden. Vergleicht man hierzu den Rechenaufwand bzw. die Anzahl der mathematischen Operationen der diskretisierten Form Gl. (5.37) mit den Gleichungen der Ableitung, lässt sich zeigen, dass dieser in vergleichbarer Größenordnung liegt (Randzellen vernachlässigt). Daraus lässt sich abschätzen, dass zur vollständigen Besetzung von J die Rechenkosten ungefähr $(3 \cdot n_k)$ -mal größer sind als zur Berechnung der RHS des DGLs. Allerdings ist dies immer noch viel weniger als bei der Anwendung des numerischen Differenzenquotienten zur vollständigen Besetzung von J (vgl. Gl. (5.31) mit Gl. (5.35)) und es ergibt sich damit ein erster Beitrag zur Reduzierung des Rechenaufwand. Im Anschluss werden die Simulationen der Methode hinsichtlich der Verifizierung ausgeführt.

5.4.3 Verifikation der Verfahrensstruktur mittels generischer DGL

Bevor die Ergebnisse der eindimensionalen Flamme im nächsten Abschnitt präsentiert werden, soll in Anlehnung an die Stabilitätsanalyse aus Abschnitt 3.6.1 die Differentialgleichung genutzt werden, um die Implementierung der allgemeinen Struktur der Runge-Kutta Verfahren in FASTEST zu verifizieren. Mit der analytischen Lösung Gl. (3.157) können die Fehler der einzelnen Integrationsverfahren in Abhängigkeiten der Schrittweite Δ_t berechnet werden. Dadurch kann die jeweilige Ordnung der Methode bestimmt werden und damit die Gültigkeit der Implementierung in einem ersten Schritt überprüft werden. Dies wird an dieser Stelle zum Vergleich auch für die verwendeten expliziten Verfahren durchgeführt.

Die Umsetzung in FASTEST erfolgt durch die Anpassung des Quellterms ω_k von Gl. (5.40) mittels der RHS von Gl. (3.154). Dadurch bleibt der Eingriff in den Programmcode minimal, wobei die Implementierung der Integrationsmethode nicht beeinflusst wird. Somit ist die Verifikation diesbzgl. weiterhin aussagekräftig. Für diesen nulldimensionalen Fall wird mindestens eine Volumenzelle benötigt und sowohl die Geschwindigkeit und Diffusionskoeffizienten werden auf Null gesetzt. Das bedeutet auch, dass die Jacobi-Matrix J nur in der Diagonalen besetzt ist und eine Verifizierung der Ableitungstermen (s. Abschnitt 5.4.2) aufgrund der Diskretisierung und der Kinetik mit dieser generischen DGL nicht möglich sein wird.

Im Vergleich zu der numerischen Integration von Abb. 3.10 wurden ausschließlich die Randbedingungen leicht geändert, wobei $t_0 = 0$ und $\varphi_k(t_0) = 50 \cdot k$ mit $k = 1, \dots, 10$ gewählt wurde. Durch die Verwendung mehrerer Startbedingungen für φ_k soll zu Beginn der Rechnung ein unterschiedliches Verhalten des Fehlers bei gleichbleibender Steifigkeit des DGLs impliziert werden. Dadurch kann bspw. eine bessere Abschätzung im Grenzbereich der Stabilität der expliziten Verfahren bzw. bei $\Delta_t > 1$ (vgl. Taylor-Reihenentwicklung)

bei den Rosenbrock Methoden gegeben werden. Die einzelnen Berechnungen erfolgen jeweils in $\mathbf{t} = [t_0, t_1, \dots, 20]$, wobei die dimensionslose Schrittweiten Δ_t je nach Methode im Bereich von 10^{-5} bis maximal 5 gewählt werden. Das bedeutet, dass für jede Methode mehrere Lösungen mit unterschiedlichen, aber konstanten Δ_t generiert werden.

Die mittlere Abweichung $\delta\bar{\varphi}_k$ der analytischen Lösung $\varphi_k(t_i)$ zur numerischen Approximation $\varphi_{k,i}$ kann durch

$$\delta\bar{\varphi}_k = \frac{1}{n_t} \left(\sum_{i=1}^{n_t} \left| \frac{\varphi_{k,i}}{\varphi_k(t_i)} - 1 \right| \right), \quad \text{mit } n_t = \dim \mathbf{t} \quad (5.51)$$

beschrieben werden. Dabei wird in Abhängigkeit von Δ_t der Fehler $\bar{\varepsilon}(\Delta_t)$ durch die Bildung des Mittelwertes der entsprechenden Lösungen von $\delta\bar{\varphi}_k$ bestimmt.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{n_t} \sum_k \delta\bar{\varphi}_k \quad (5.52)$$

Die Ordnung p des Verfahrens lässt sich aus $\delta\bar{\varphi}_k$ der Lösungen mit $4\Delta_t$, $2\Delta_t$ und Δ_t über

$$p \approx \log \left(\frac{|\delta\bar{\varphi}_k|^{2\Delta_t} - |\delta\bar{\varphi}_k|^{4\Delta_t}}{|\delta\bar{\varphi}_k|^{\Delta_t} - |\delta\bar{\varphi}_k|^{2\Delta_t}} \right) / \log 2 \quad (5.53)$$

abgeschätzten [120].

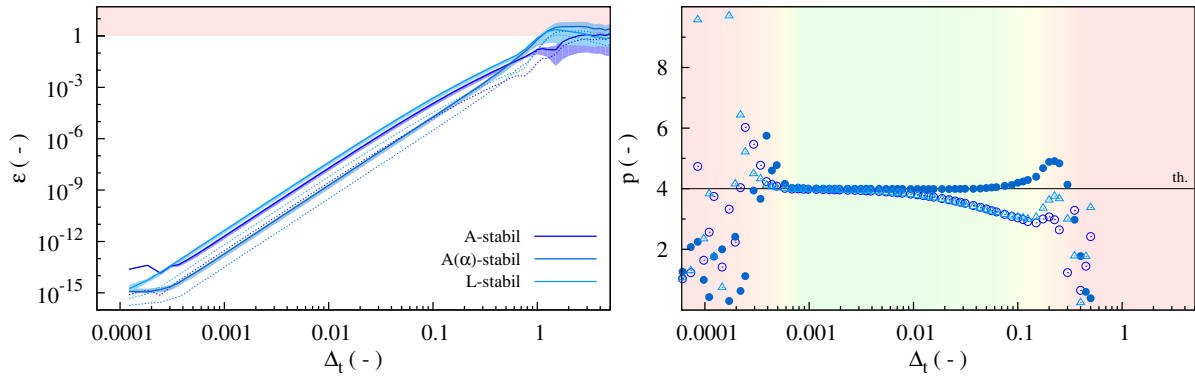


Abbildung 5.25 Links: Fehlerentwicklung in Abhängigkeit von Δ_t der Rosenbrock-Verfahren (gestrichelte Linie entspricht σ); rechts: Abgeschätzte Ordnung der Lösungen.

In Abb. 5.25 sind die Lösungen der Rosenbrock Methoden zusammengefasst. Im linken Schaubild ist der gemittelte Fehler $\bar{\varepsilon}$ anhand der gewählten Schrittweite Δ_t dargestellt. Die Standardabweichung ist in der jeweiligen Farbe der Methode als gestrichelte Linie gegeben.

Es lassen sich zwei Grenzbereiche ableiten: Zum Einen sind für kleine $\Delta_t \ll 10^{-3}$ Fluktuationen bzw. eine Stagnation des Fehlers erkennbar, welche sich mit der digitalen Abbildung einer Gleitkommazahlen des Computers erklären lassen. Da mit einer doppelten Genauigkeit (64 Bit) gerechnet wurde, sollte die Mantisse ca. 15 Stellen ($\cong 53$ Bit) betragen. Sowohl für das L- wie auch A(α)-stabile Verfahren lässt sich noch ein Fehler von $\mathcal{O}(10^{-15})$ berechnen bzw. darstellen. Allerdings zeigt die A-stabile Methode schon ab einem Wert

von ungefähr $\mathcal{O}(10^{-13})$ Fluktuationen. Dies ist nach der theoretischen Ableitung in Abschnitt 3.5.3 auch aufgrund der größeren Fehlerkonstante durchaus zu erwarten. Es sei jedoch auch erwähnt, dass die L-stabile Methode Ergebnisse mit größeren Fehlern liefert als die Verfahren von Veldhuizen. Bei Letzteren bietet die $A(\alpha)$ -stabile Methode, wie auch aus Abb. 3.6 wegen der kleineren Fehlerkonstante C_{err} im Vergleich zum A-stabilen zu erwarten ist, die Lösung mit geringerem Fehler. Im Unterschied zu den kleinen Δ_t ändert sich das Verhalten der numerischen, integralen Lösungen bei größeren Δ_t aufgrund der mathematischen Grundlage. Entwickelt man Gl. (3.154) um t_i , lässt sich zeigen, dass sich $\bar{\varepsilon} \propto (\Delta_t)^4$ aufgrund der Verfahrensordnung verhält.

Aus dieser Grenzbetrachtung lässt sich für die Anwendung der Rosenbrock Verfahren auf dieses DGL ein Gültigkeitsbereich für $\Delta_t \approx [5 \cdot 10^{-4} : 0.1]$ ableiten, in welchem die Verfahren ihrer theoretischen Ordnung entsprechen. Diese Tatsache kann durch das rechte Schaubild der Abbildung anhand der Abschätzung von Gl. (5.53) nochmals deutlich gemacht werden und ist durch die Einfärbung des Hintergrundes hervorgehoben. Es ist zu erkennen, dass vor allem die $A(\alpha)$ -stabile Methode der theoretischen Grundlage am besten entspricht, wobei im oberen Grenzbereich die Fehlerzunahme bzw. -abnahme über der Theorie liegt. Im Gegensatz zu den beiden streng stabilen Verfahren zeigen diese schon ab $\Delta_t = 10^{-2}$ erste Abweichungen, wobei im genannten Intervall von Δ_t die Ordnung $p \geq 3$ bleibt.

Analog zu den semi-impliziten Rosenbrock Verfahren lassen sich auch die expliziten

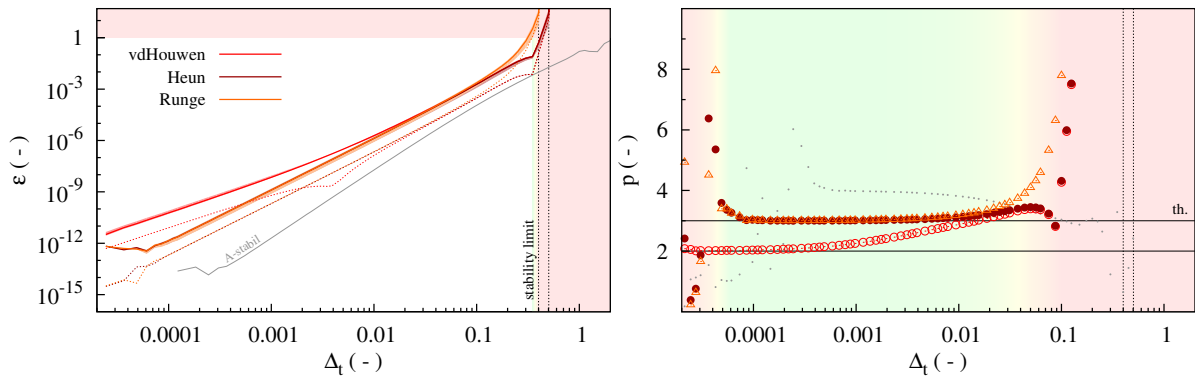


Abbildung 5.26 Wie in Abb. 5.25 für die expliziten Runge-Kutta Methoden. Die graue Linie bzw. Punkte zeigen die A-stabile Rosenbrock Methode im Vergleich.

Runge-Kutta Methoden von v.d. Houwen, Heun und Runge bewerten, die in Abb. 5.26 zusammengefasst wurden. Neben der geringeren Ordnung von Letzteren sind diese auch auf Grundlage ihrer Stabilität in ihren Schrittweitenbereich durch Gl. (3.167) deutlich eingeschränkt (s. rote Fläche des linken Schaubildes). Allerdings zeigen die Ergebnisse der numerischen Integration schon deutlich vor der eigentlichen Stabilitätsgrenze ein abweichendes Fehlerverhalten im Vergleich zu p . Dies lässt sich durch das starke Über- und Unterschwingen um die partikuläre Lösung (Gl. (3.164)) erklären, wie schon in Abb. 3.10 gezeigt. Obwohl sich die Verfahren im stabilen Bereich befinden, bilden sich zu Beginn der Integration je nach Wahl von Δ_t Fluktuation, die sich erst wieder in der Folge dämpfen. Allerdings werden diese durch Gl. (5.51) erfasst, wodurch sich das Verhalten in Abb. 5.26 erklären lässt.

Es ist auffallend, dass das Verfahren von v.d. Houwen obwohl der geringeren Ordnung bis ca. $\Delta_t = 10^{-2}$ einen ähnlichen Fehler wie die beiden anderen Methoden aufweist und erst bei 10^{-3} der Theorie von $p = 2$ (vgl. rechtes Schaubild) entspricht. Dies kann als möglicher Indikator verstanden werden, dass die Stabilität der Methoden in diesen Bereichen das Verhalten von ε stärker beeinflussen als der Abbruchfehler, welcher durch die Ordnung gegeben ist. Im Gegensatz dazu lässt sich für kleine Schrittweiten zeigen, dass die Verfahren von Heun und Runge ab $\Delta_t < 10^{-4}$ der Maschinengenauigkeit unterliegen ($\varepsilon \approx \mathcal{O}(10^{-12})$). Die Methode von v.d. Houwen zeigt im direkten Vergleich den größeren Fehler in Abhängigkeit von Δ_t .

Um den Vorteil der Rosenbrock Verfahren nochmals deutlich sichtbar zu machen, sind in

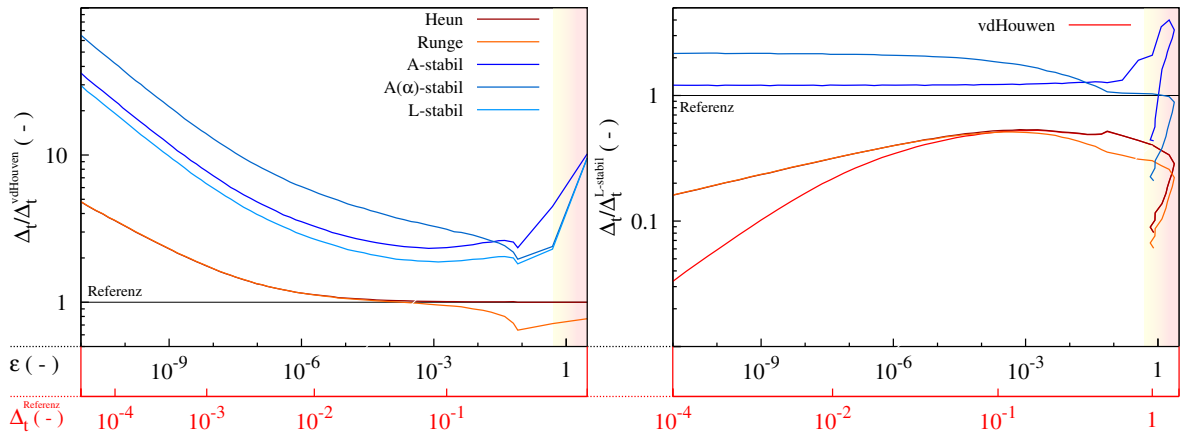


Abbildung 5.27 Verhältnis der Schrittweite bezogen auf das Verfahren von v.d. Houwen (links) und der L-stabilen Methode (rechts) in Abhängigkeit des Fehlers (rote x-Achse zeigt Δ_t des jeweiligen Bezuges).

Abb. 5.27 sind die Ergebnisse aus Abb. 5.25 und Abb. 5.26 anhand eines Δ_t -Verhältnis bezogen auf ein Referenzverfahren in Abhängigkeit des Fehlers zusammengefasst. Es wurde die explizite Methode von v.d. Houwen (linkes Schaubild) und das L-stabile Verfahren (rechte Seite) als Referenz gewählt.

Es ist in beiden Schaubildern zu erkennen, dass die numerische Integration mit Rosenbrock für alle Bereiche von $\bar{\varepsilon}$ eine deutliche Überlegenheit besitzen. Im Vergleich zu v.d. Houwen lassen sich die Schrittweiten für kleine Werte von $\bar{\varepsilon}$ bis um das 60-fachen (A(α)-stabil) größer wählen. Dabei spielt die Ordnung die entscheidende Rolle, wie auch anhand der Verfahren von Heun und Runge gezeigt werden kann. Allerdings ist auch in dieser Darstellung die starke Beeinflussung durch das Stabilitätsverhalten der expliziten Verfahren deutlich zu erkennen. Dabei lässt sich auch anhand des jeweiligen $R(z)$ das Verhalten von Runge gegenüber Heun und v.d. Houwen erklären (s. Abb. 3.4). Dementsprechend werden wieder, wie oben schon dargestellt, die Vorteile der höheren Ordnung von Heun und Runge ab $\bar{\varepsilon} = 10^{-3}$ vernachlässigbar.

Abschließend lässt sich für diesen mathematischen Testfall zusammenfassen, dass die numerische Integration mit Rosenbrock in Bezug auf die Wahl der Schrittweite deutlich überlegen ist. Da sich jedoch mit Gl. (3.66) kein Gleichungssystem für Gl. (3.154) ergibt, muss noch gezeigt werden, in welchem Maße sich die benötigte Rechenzeit im direkten Vergleich der gezeigten Methoden unterscheiden. Dies wird im folgenden anhand den Si-

Verfahren	Δ_x (μm)	N ($-$)	u_{in} (cm/s)		Kinetik	Δ_t (μs)			r_{tol} ($-$)	
A-stabil	5	4096	10	75	Arrhenius	1	5	10	-	
A-/A(α)-stabil		10				2048				
		20				1024				
L-stabil		39				512				
A-/A(α)-stabil	var			$10^{-3}/10^{-2}$						
v.d. Houwen Heun Runge	39	512	10	75	Arrhenius	var			$10^{-3}/10^{-2}$	
					LSODE					

Tabelle 5.4 Übersicht der numerischen Eigenschaften aller eindimensionalen Simulationen in Bezug auf die Verifizierung der Rosenbrock-Methode in FASTEST.

mulationen der eindimensionalen Flamelets gezeigt, in welchem für Rosenbrock Verfahren ein System der Dimension M gelöst werden muss.

Die expliziten Verfahren der höheren Ordnung können erst bei kleinen Δ_t ihren Vorteil ausspielen, während der Einfluss durch die Stabilitätseigenschaften für größere Δ_t deutlich zunimmt. In Bezug auf die Berechnung der Kinetik im eindimensionalen Fall und die daraus resultierende Steifigkeit (vgl. auch Abschnitt 3.6.2) des Systems, kann der Vorteil von Letzteren gegenüber v.d. Houwen schon anhand dieser Ergebnisse als vernachlässigbar eingeschätzt werden (vgl. die Abhandlung der Stabilität in Abschnitt 3.5.2).

5.4.4 Anwendung auf eine eindimensionale Flamme

Die Verifikation der implementierten Struktur für die allgemeingültige und explizite Runge-Kutta Verfahren sowie der semi-impliziten Spezialform soll nun anhand einer eindimensionalen Flammenausbreitung vorgenommen werden. Die Randbedingungen orientieren sich an den Simulationen von Abschnitt 5.1 und Abschnitt 5.2. Es wurde ein stöchiometrisches Mischungsverhältnis ($\lambda = 1$) und $T_{\text{in}} = 300$ K gewählt, während die Einstromgeschwindigkeiten u_{in} in Tab. 5.4 gegeben sind. Daraus resultieren rückwärts ($u_{\text{in}} = 0.1$ m/s) und vorwärts ($u_{\text{in}} = 0.75$ m/s) wandernde Flammen, wobei das vereinfachte Diffusionsmodell mit $Le = 1$ verwendet wurde. Die Kanallänge beträgt für alle gerechnete Fälle 2 cm, woraus sich mit den Auflösungen Δ_x eine Anzahl von 512 bis 4096 Zellen ergeben. Die Variation der weiteren numerischen Einstellungen, wie Zeitschrittweiten und Behandlung der Kinetik, sind ebenfalls in der Tabelle zusammengefasst. Die dynamische Schrittweitenanpassung erfolgt auf Grundlage von Gl. (3.79). Dabei wurden alle Spezies zur Fehlerabschätzung mitberücksichtigt. Die Kinetik wird für die Rosenbrock Verfahren ausschließlich über Arrhenius bestimmt. Aufgrund der Stabilitätseigenschaften und der höheren Verfahrensordnung muss eine zeitliche Subintegration, wie sie in Abschnitt 4.2 vorgestellt wurde, für diese nicht durchgeführt werden. Insgesamt summieren sich mit der

Variation der Einstellungen in der Tabelle 90 Simulationen. Dabei entfällt der größere Anteil von 56 auf die Rosenbrock Methoden.

Die Startlösung der Simulation wurde aus einem stationären Flamelet, welches mit FAS-

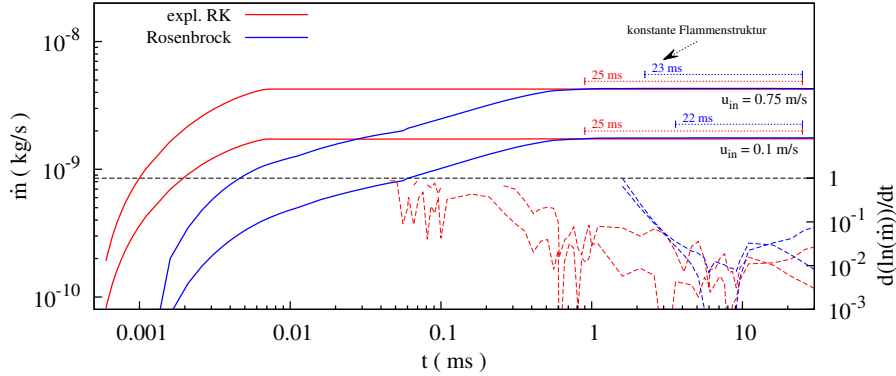


Abbildung 5.28 Änderung des Massenstromes $\partial m / \partial t$ und dessen normierten Gradienten (gestrichelte Linie vgl. Gl. (5.54)) anhand ihrer zeitlichen Entwicklung. Die konstante Flammenstruktur entlang t ist jeweils als gepunktetes Intervall.

TEST (explizites Verfahren; Kinetik: LSODE) erzeugt wurde, auf das jeweilige Gitter linear interpoliert. Die Ausbildung der konstanten Flammenstruktur bedarf jedoch einer gewissen “Anlaufzeit”, die sich neben den Integrationsverfahren auch auf die unterschiedliche Auflösung der Startlösung und Simulation ergibt. Durch die Änderung des globalen Massenstromes dm/dt und dessen normierten Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\ln \left(\frac{\partial m}{\partial t} \right) \right] = \left(\frac{\partial m}{\partial t} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial m}{\partial t} \right), \quad (5.54)$$

wie in Abb. 5.28 gezeigt, kann dieser Anlaufbereich bestimmt werden.

Es ist erkennbar, dass sich für die expliziten Verfahren schon ab $t = 0.5$ ms sowohl für die rückwärts wie auch vorwärts wandernde Flamme eine konstante Struktur ausgebildet hat. Dies wird durch den fallenden Gradienten $d^2m/dt^2 < 0.1$ angezeigt. Mit einem Abbruchkriterium und einem zusätzlichen zeitlichen Puffer resultiert für die folgenden Ergebnisse ein Bereich der Mittlung von ca. 25 ms. Das Kriterium ergibt sich aus der Kanallänge des Rechengebietes der Simulationen und wurde so gewählt, dass sich die Flamme x_F innerhalb des Bereiches $2 \text{ mm} \leq x_F \leq 18 \text{ mm}$ befindet muss. Die impliziten Verfahren benötigen eine längere Anlaufzeit zur Ausbildung einer stationären Flammenstruktur. Mit dem Abbruchkriterium ergibt sich ein konstantes Intervall von ungefähr 22 ms.

5.4.4.1 Vergleich bzgl. der numerischen Eigenschaften

In Abb. 5.29 ist die Flammengeschwindigkeit (Mittelwert) und deren Fehler im Vergleich zur Referenzlösung von CHEM1D aller Simulationen aus Tab. 5.4 in Abhängigkeit der Diffusions- (\mathcal{D}) und CFL-Zahl zusammengefasst. Die Berechnung von s_L erfolgt durch Gl. (5.2) (Kreis), Gl. (5.5) (Kreuz) und Gl. (5.6) (Stern). Die Standardabweichungen sind durch Fehlerbalken gekennzeichnet, die allerdings bis auf eine Ausnahme in dieser Darstellungsform vernachlässigbar klein ausfallen.

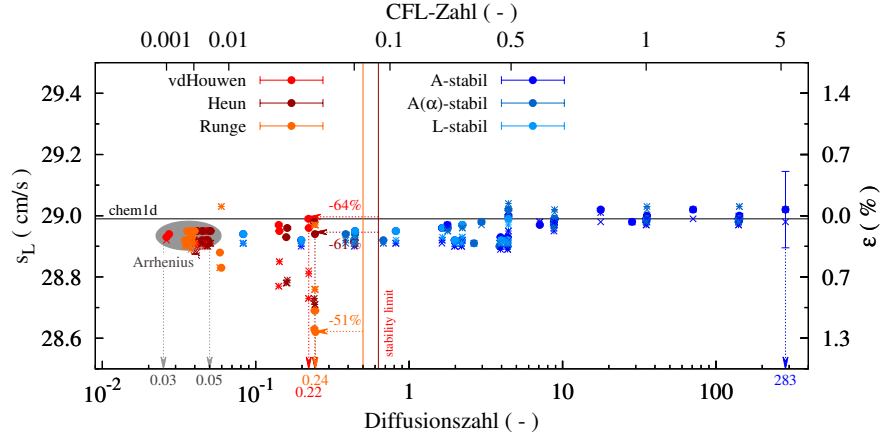


Abbildung 5.29 Flammgeschwindigkeit s_L in Abhängigkeit der Diffusionszahl \mathcal{D} (und der CFL-Zahl) aller Simulationen aus Tab. 5.4 für explizite Runge-Kutta und Rosenbrock Methoden (2.Achse: Fehler bezogen auf $s_L^{\text{CHEM1D}} = 28.99 \text{ cm/s}$).

Aufgrund der hohen Auflösungen und den relativ großen Schrittweiten mit $\Delta_t > 1 \mu\text{s}$ resultieren für die Rosenbrock Methoden (blaues Farbschema) u.a. sehr hohe \mathcal{D} bis maximal 283, die sich aus Gl. (4.14) berechnen lassen. Es zeigt sich deutlich, dass bei diesen Auflösungen und den betragsmäßig kleinen Strömungsgeschwindigkeiten die CFL-Zahlen eine untergeordnete Rolle hinsichtlich der Stabilitätseigenschaften einnehmen.

Für alle Ergebnisse liegt die Abweichung von s_L zur Referenz im Bereich von 1 %, wie das auch schon in Abschnitt 5.1 dargestellt wurde. Es ist auffallend dass für $\mathcal{D} < 5$ die Flammgeschwindigkeit unterschätzt wird. Dies lässt sich durchaus mit der größeren Auflösung des Rechengebietes erklären, da $\mathcal{D} \propto \Delta_x^{-2}$ ist.

Die Lösungen aus der Integration mit Rosenbrock verhalten sich im gezeigten Bereich bis auf das Ergebnis bei $\mathcal{D} = 283$ konsistent. Letztere fällt durch die verhältnismäßig große Standardabweichung auf. Allerdings ist das auch nur für diejenige Flammgeschwindigkeit ersichtlich, welches sich aus dem Integral des Quellterms berechnen lässt. Die beiden anderen Lösungen wirken im Vergleich, zu den Ergebnissen bei niedrigeren \mathcal{D} , unauffällig.

Vergleicht man die Rosenbrock Methoden mit den expliziten Verfahren (rotes Farbschema) fällt sofort auf, dass für diese nur Lösungen im Bereich bis maximal $\mathcal{D} = 0.24$ möglich sind. Betrachtet man dabei die Kinetik, die durch die Approximation mit LSODE berechnet wird, zeichnet sich in der Abbildung eine deutlichen Bande ab, die ca. 50 % unterhalb des maximal möglichen Stabilitätslimit für die Diffusion liegt. Es scheint, dass dieses Phänomen durch die dynamische Schrittweitenanpassung und der Stabilitätseigenschaften der Verfahren bestimmt ist, dass schon in Abb. 5.26 beobachtet wurde. Des weiteren lässt sich anführen, dass die auf unterschiedlicher Grundlage berechneten s_L sehr stark an dieser Grenze variieren. Ein weiteres Indiz für die Problematik der Stabilität der expliziten Verfahren liefern die Lösung mit dem Arrhenius-Ansatz, wobei nur noch Diffusionszahlen von $\mathcal{O}(10^{-2})$ möglich sind. Auch hier scheinen die Ergebnisse sich fast unabhängig von r_{tol} zu verhalten und ausschließlich durch die Steifigkeit der Kinetik bestimmt zu sein. Dies wäre auch durch deren Stabilitätsbereiche, die sich nur geringfügig unterscheiden, zu erwarten gewesen. Damit lässt sich an dieser Stelle nochmals für die expliziten Verfahren die starke Einschränkung durch die Steifigkeit der detaillierten Chemie bzw. Kinetik aufzei-

gen. Wie schon in Abschnitt 4.2 darauf hingewiesen wurde, kann durch die Subintegration die Steifigkeit des DGLs teilweise verringert werden, sodass größere Δ_t ermöglicht werden. Ein weiterer Faktor der die Relevanz der Rosenbrock Methoden unterstreicht, bietet der

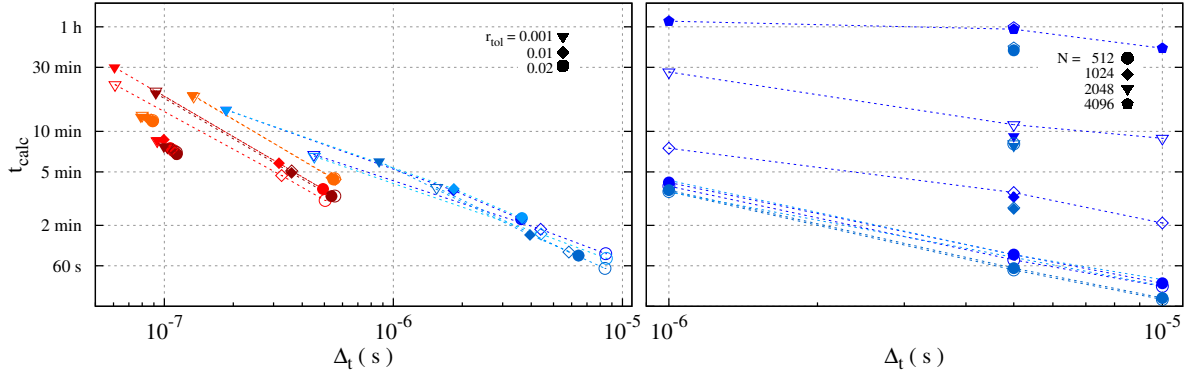


Abbildung 5.30 Benötigte Rechenzeit t_{calc} um eine physikalische Zeit von 1 ms zu berechnen. Links: Dynamische Schrittweitenanpassung (vgl. Gl. (3.79)) bei $\Delta_x = 39 \mu\text{m}$ (Farbschema aus Abb. 5.29); rechts: Rosenbrock-Methoden bei konstantem Δ_t und variabler Auflösung und Gitterzellen.

Vergleich der benötigten Rechenzeit t_{calc} in Abb. 5.30. In dieser Abbildung wird dargestellt wie hoch t_{calc} ist, um eine physikalische Zeit von 1 ms in der Simulation zu realisieren (CPU: Intel® Core™(i7-2700K) @ 3.5Ghz, RAM: 16Gb DDR3-1333Mhz), wobei die farblich ausgefüllten Punkte die Ergebnisse der rückwärts wandernden Flamme wiedergeben. Während die offenen Symbole die Simulationen repräsentieren, in welchen die Einstromgeschwindigkeit größer als die Flammengeschwindigkeit ist.

Vergleicht man die Ergebnisse aus der dynamischen Schrittweitenanpassung, geht deutlich hervor, dass die Rosenbrock Methoden beim jeweiligen r_{tol} den expliziten Verfahren für den gesamten r_{tol} -Bereich überlegen sind. Es zeigt sich, dass dabei die Rechenzeit um bis zu ca. 80 % reduziert werden kann. Betrachtet man den Fall mit $r_{\text{tol}} = 0.02$ lässt sich mit dem $A(\alpha)$ -stabilen Verfahren eine $t_{\text{phys}} = 1 \text{ ms}$ in einer Systemzeit von ca. 1 min berechnen, während für die expliziten Methoden für diese Toleranzen bis zu 5 min benötigt werden. Dabei muss auch beachtet werden, dass die Ordnungen der numerischen Verfahren verschieden sind. Daher können die abgeschätzten Fehler $|\tilde{\varepsilon}_i|$ der einzelnen Methoden nur bedingt zum Vergleich herangezogen werden. D.h. $|\tilde{\varepsilon}_i|$ bezogen auf $|\varepsilon|$ kann sehr unterschiedlich ausfallen, an welche sich die Bestimmung von Δ_t knüpft. Besonders für die expliziten Verfahren ergeben sich Schwierigkeiten, wenn sich Oszillationen der Lösung durch Instabilitäten bilden. Diese können nicht immer zuverlässig durch die Embedded-Formula detektiert werden und schaukeln sich teilweise stark auf. Wodurch manche Zeitschritte wiederholt werden müssen und sich daran starke Schwankungen in Δ_t ergeben, was auch zu einer Erhöhung der Rechenzeit beiträgt (vgl. auch Abb. 3.16).

Für die expliziten Methoden muss noch die Behandlung der Kinetik beachtet werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die t_{calc} für den Arrhenius-Ansatz relativ unabhängig von r_{tol} verhalten, wobei für diese Simulationen ca. 8 – 12 min pro $t_{\text{phys}} = 1 \text{ ms}$ benötigt werden und damit doppelt so hoch ausfallen können als für die Simulationen mit LSODE. Die Subintegration kann diesen Vorteil hauptsächlich für größere Toleranzen ausspielen. Dies liegt daran, dass, wie oben schon erwähnt wurde, die Steifigkeit des DGL reduziert

wird und damit größere Δ_t bei gegebener Toleranz möglich sind. Allerdings fällt der Rechenaufwand pro Zeitschritt wesentlich höher als beim Arrhenius-Ansatz aus. Das erklärt, warum für $r_{\text{tol}} = 0.001$ die Subintegration nachteilig ist, obwohl Δ_t in der gleichen Größenordnung liegt.

Im rechten Schaubild sind die Ergebnisse der Simulationen für alle Auflösungen Δ_x und Δ_t der Rosenbrock Methoden gezeigt, wobei in diesen Fällen die Zeitschrittweite konstant gehalten wurde. Damit kann t_{calc} nochmals bis zur Hälfte reduziert werden, was sich aus dem Vergleich mit den entsprechenden Ergebnissen des linken Schaubildes zeigt. Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass t_{calc} mit der Anzahl der Rechenzellen stark zunimmt. Dabei verhalten sich die Rechenkosten fast quadratisch zur Anzahl der Zellen, wobei sich die Gitterweite mit steigendem N ebenfalls verringert. Eine Erklärung der steigenden

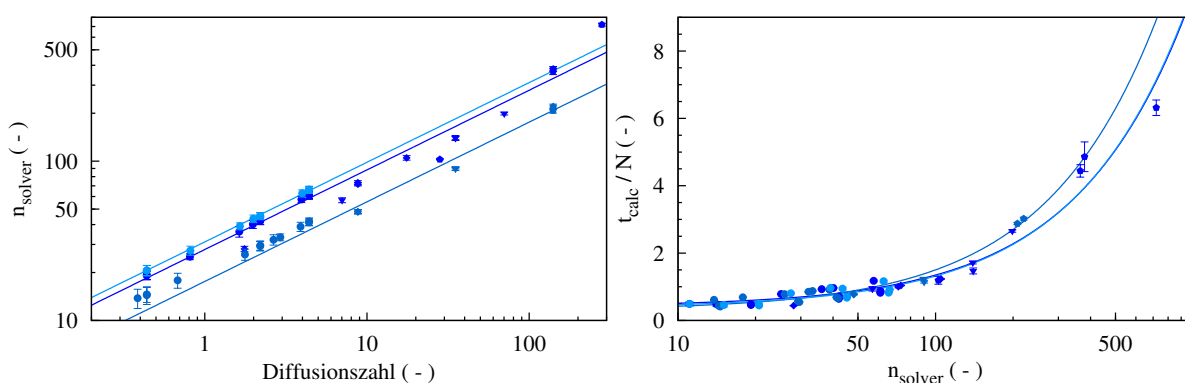


Abbildung 5.31 Links: Anzahl der Iterationen des Gleichungslösers n_{solver} ; rechts: Abhängigkeit der Rechenzeit pro Zelle abhängig von n_{solver} (Legende s. Abb. 5.30).

Rechenkosten liefert Abb. 5.31, in welchem die Anzahl der benötigten Iterationen n_{solver} des Gleichungslösers ITPACK bzw. SPARSEKIT dargestellt werden. Im linken Schaubild ist gezeigt, wie n_{solver} in Abhängigkeit der Diffusionszahl zunimmt, was bspw. durch den steigenden Fehler (s. später in Abschnitt 5.4.4.2) mit steigender Schrittweite erklärt werden kann. Allerdings hängt n_{solver} nicht linear von \mathcal{D} ab. Die Linien sind an die Ergebnisse mit einer Wurzelfunktion für das jeweilige Verfahren angefitet und es lässt sich eine derartige Abhängigkeit für die hier gezeigten Simulationen ableiten.

Vergleicht man allerdings die eigentliche Rechenzeit pro Zelle mit den Iteration des Lösers erkennt man einen linearen Zusammenhang, was im rechten Schaubild der Abbildung dargestellt wird (Linie: gefittete lineare Funktion). Daraus lässt sich ableiten, dass die Rechenzeit mit sinkendem Δ_x und/oder steigendem Δ_t hauptsächlich von den Gleichungslösern bestimmt ist. Damit könnten die Rechenkosten über die Wurzelfunktion (abhängig von \mathcal{D}) und dem linearen Zusammenhang aus dem rechten Schaubild abgeschätzt werden.

5.4.4.2 Verhalten des Fehlers der einzelnen Ergebnisse

In Anlehnung an Abschnitt 5.2 werden die Simulationsergebnisse anhand ihrer Abweichung zur Referenzlösung von CHEM1D bewertet. Es wurde über mehrere Lösungen, bezogen auf x_F , gemittelt. Dabei wird der zeitliche Bereich der konstanten Flammenstruktur, wie in Abb. 5.28 gezeigt, herangezogen.

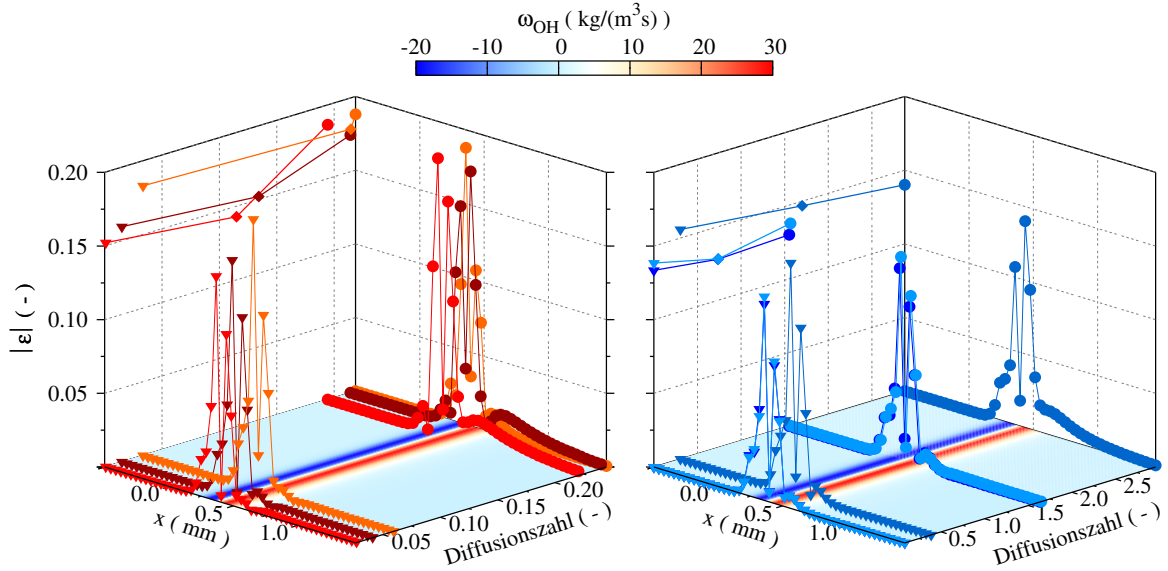


Abbildung 5.32 Vergleich des Fehlers von ω_{OH} bei $\Delta_x = 39 \mu\text{m}$ für unterschiedliche Werte von r_{tol} . Links: Explizite Runge-Kutta Verfahren (Farbschema von Abb. 5.29); rechts: Rosenbrock Methoden.

In Abb. 5.32 sowie Abb. 5.33 ist der relative Fehler der Quellterme von OH und CO_2 entlang der Flammenausbreitung geben. Die Form der Punkte beziehen sich auf die jeweilige r_{tol} , wie sie auch im linken Schaubild von Abb. 5.30 gegeben wurden. Die Variation der Diffusionszahlen ist entlang einer zweiten Achse angezeigt, wobei die Auflösung $\Delta_x = 39 \mu\text{m}$ beträgt. Damit kann für diese Abbildung ein direkter Zusammenhang zu Δ_t gegeben werden. Das Profil der Quellterme ist zusätzlich als Konturplot dargestellt, um einen Bezug des Fehlers $|\varepsilon|$, der sich durch Gl. (5.12) berechnet, anhand der Ausbreitung der Flamme hervorzuheben.

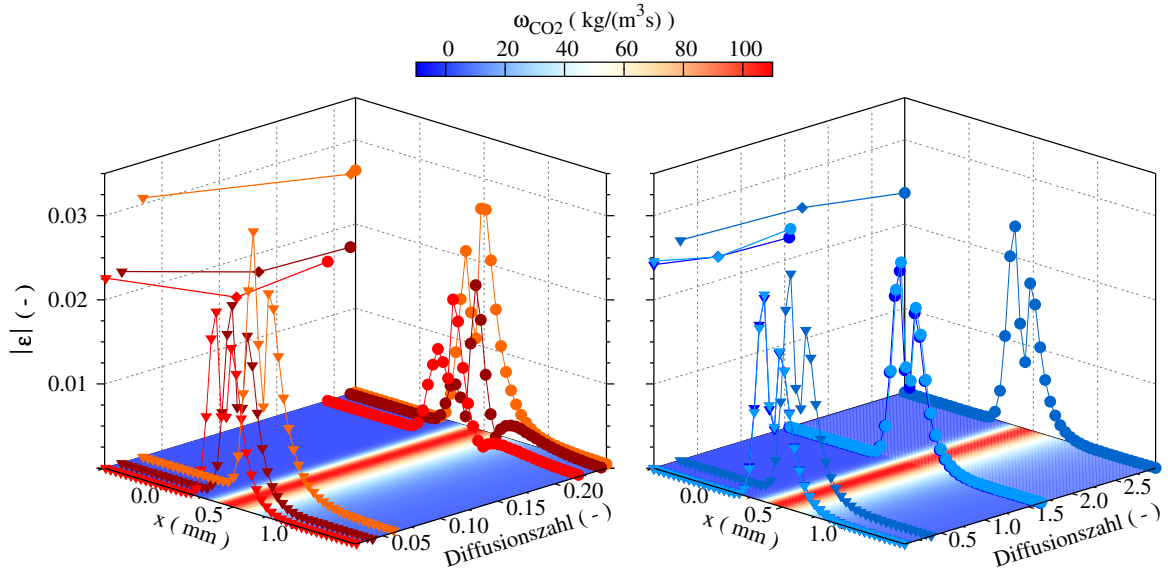


Abbildung 5.33 Wie in Abb. 5.32 für den Quellterm von CO_2 .

Es zeigt sich, dass der Fehler in der Mitte der Flamme, d.h. bei den absoluten Maxima der Quellterme, maximal werden. Für die Zwischenspezies OH ergibt sich eine Abweichung in der Größenordnung von 15 %, während sich der Fehler für ω_{CO_2} auf ca. 2 % beläuft. Dies entspricht auch den Beobachtungen aus Abb. 5.12 sowie in Abb. 5.9 bzw. 5.10. Eine Abhängigkeit von $|\varepsilon|$ der Quellterme OH sowie CO_2 und Δ_t kann nicht eindeutig abgeleitet werden. Das wird besonders anhand den Ergebnissen der Rosenbrock Methoden ersichtlich. Zwar lässt sich eine Verringerung des Fehler von ω_{OH} für die expliziten Verfahren mit sinkendem Δ_t feststellen, allerdings verhält sich ω_{CO_2} invers dazu. Es lässt sich an dieser Stelle noch festhalten, dass das Verfahren von Runge höhere Δ_t als für Heun oder v.d. Houwen bei gegebenen r_{tol} möglich sind. Das kann durch den leicht größeren Stabilitätsbereich bzgl. der imaginären Eigenwerte (vgl. Abb. 3.4) zustande kommen.

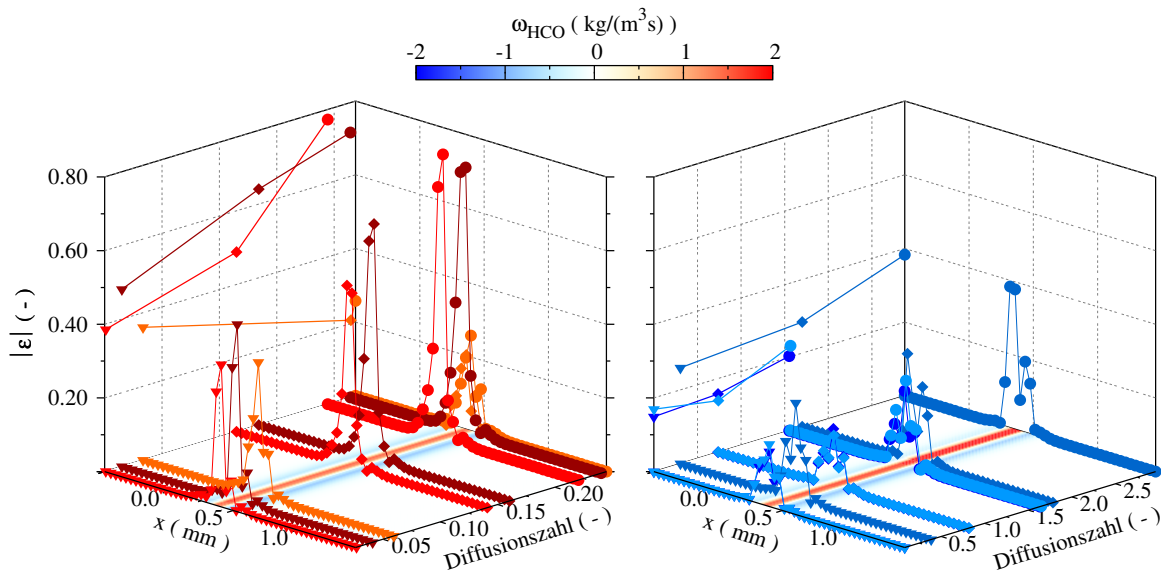


Abbildung 5.34 Wie in Abb. 5.32 für die Zwischenspezies HCO.

Vergleicht man allerdings den Fehler einer sehr reaktiven und instabilen Zwischenspezies, wie bspw. HCO, lässt sich eine Abhängigkeit $|\varepsilon|(\Delta_t)$ für die numerische Integrationsmethoden ableiten. Bedingt durch die Auflösung kann der Fehler von ω_{HCO} sehr groß werden, was bspw. für die expliziten Verfahren deutlich in Abb. 5.34 zu erkennen ist. Allerdings lässt sich nun eine Verknüpfung des abgeschätzten Fehler mit dem der Referenz ziehen. Für die Ergebnisse mit Rosenbrock zeigt sich, dass zwar die A-(α)-stabile Methode die größeren Werte für Δ_t bei gegebenen r_{tol} besitzt, aber im Gegensatz zu den Lösungen von Abschnitt 5.4.3 den größeren Fehler besitzt. Dies wird auch durch den Maximalwert des Konturplot ersichtlich, der im Vergleich breiter ausfällt. Die streng stabilen Verfahren zeigen ein ähnliches Verhalten, wie das auch schon für den nulldimensionalen Fall beobachtet wurde. Außerdem ist aufgrund der höheren Ordnung der Fehler deutlich geringer als bei den expliziten Verfahren. Bei Letzteren ist auffällig, dass das Verfahren von Runge, im Gegensatz zu den Ergebnissen von oben, einen relativen geringen Fehler (verglichen mit Heun und v.d. Houwen) besitzt. Dies könnte evtl. damit zusammenhängen, dass sich der Fehler durch die beginnende Instabilität der Methode, wie schon in Abb. 5.30 abgeleitet, teilweise durch Fluktuationen eliminiert.

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden feinsten Auflösungen mit 5 und 10 μm lässt sich

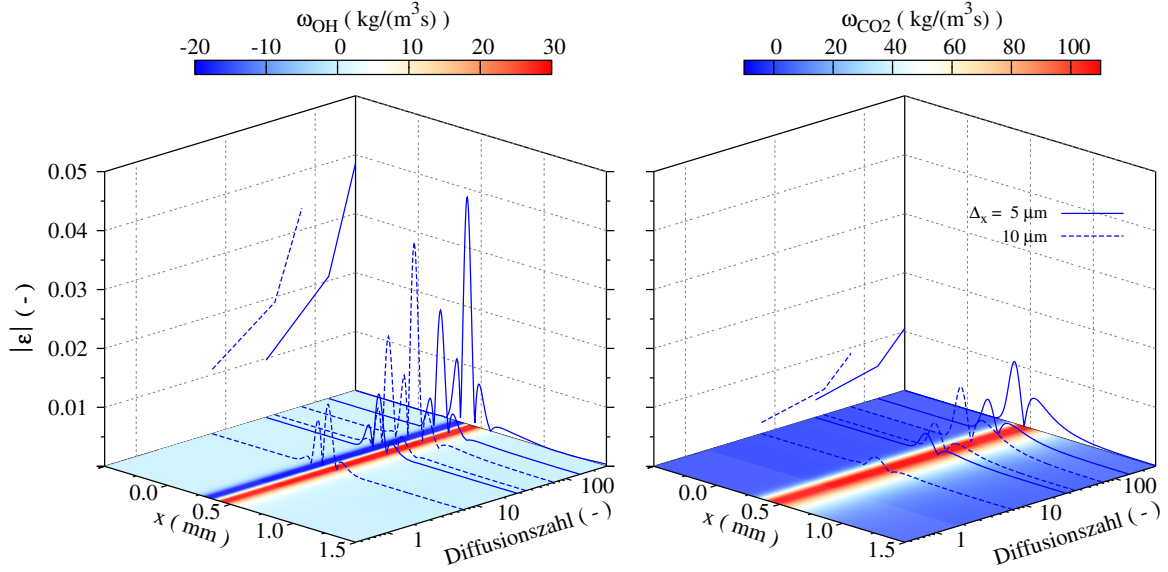


Abbildung 5.35 Fehler von ω_{OH} (links) und ω_{CO_2} (rechts) für 5 μm (durchgezogene Linie) und 10 μm (gestrichelte Linie) der A-stabilen Methode;

die Abhängigkeit von Δ_t auch für OH und CO_2 darstellen und ist in Abb. 5.35 gezeigt. Wobei bedingt durch die Auflösung der Fehler im Bereich von 1 bis 4 % für OH und weniger als 1 % für CO_2 beträgt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Abweichungen weniger durch Δ_x bestimmt sind, sondern hauptsächlich eine Abhängigkeit von der Schrittweite zeigen. Dies lässt sich an den beiden Linien der $|\varepsilon|/\mathcal{D}$ -Fläche zeigen, die um den Faktor ihrer Auflösung verschoben.

Eine Zusammenfassung aller Simulation die mit Rosenbrock durchgeführt worden sind,

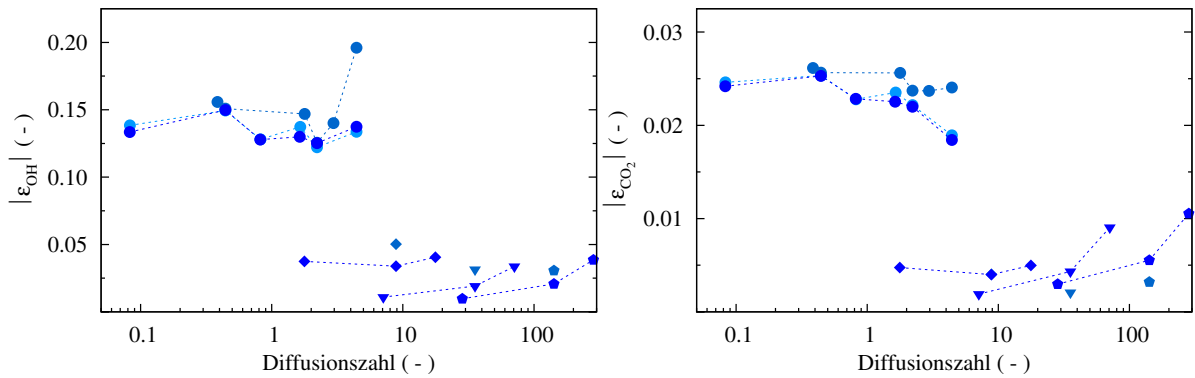


Abbildung 5.36 Zusammenfassung der der Maxima von $|\varepsilon_{\text{OH}}|$ und $|\varepsilon_{\text{CO}_2}|$ bei unterschiedlichen Auflösungen für alle Simulationen mit Rosenbrock.

sind anhand des maximalen Wert des Fehlers in Abb. 5.36 gegeben. Es zeigt sich eine die starke Δ_t -Abhängigkeit für fein aufgelöste Rechengebiete, wie das schon in den oberen Schaubildern beobachtet wurde. Daher gilt es abzuschätzen ob eine Verringerung von Δ_x

bei gegebener Schrittweite, und die daraus quadratisch ansteigenden Diffusionszahlen, überhaupt noch sinnvoll ist. Vergleicht man die Lösungen der beiden feinsten Auflösungen, zeigt sich, dass für $\Delta_x = 10 \mu\text{m}$ geringere Fehler für OH und CO_2 bei gleichem Δ_t erreicht werden können. Daraus würde sich ein enormer Vorteil der Rechenkosten, wie in Abb. 5.30 gezeigt, ergeben.

5.4.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt des Kapitels wurde die Umsetzung und Anwendung der Rosenbrock wie auch der allgemeinen Struktur der Runge-Kutta Verfahren dargelegt. Dabei wurde die Ableitung der Funktionalmatrix in Abschnitt 5.4.2 ausführlich behandelt, um die Schwierigkeiten des gekoppelten DGLs herauszustellen. Die entwickelte semi-analytische Lösung bietet gegenüber der Berechnung des numerischen Differenzenquotienten einen Vorteil in Bezug auf die anfallenden Rechenoperationen. Die Verifikation erfolgte im Anschluss anhand eines generischen DGLs, welches schon bei der Stabilitätsanalyse der numerischen Integrationsmethoden verwendet wurde. Daraus konnte abgeleitet werden, dass die Verfahrensstruktur der Runge-Kutta Methoden in FASTEST korrekt vorgenommen wurde. Des weiteren konnte das Verhalten der expliziten Integrationsmethoden nahe ihrer Stabilitätsgrenze analysiert werden, woraus sich ein Fehlerverhalten für diese ableiten lies. Im letzten Teil des Abschnittes wurde die Anwendung auf die eindimensionale Flamme vorgestellt. Es zeigte sich, dass in diesem Testfall die Rosenbrock Verfahren den expliziten Methoden überlegen sind. Sowohl hinsichtlich der höheren Ordnung, die eine größere Zeitschrittweite bei gegebener Genauigkeit zulässt, wie auch anhand der Rechenkosten konnte ein signifikanter Vorteil dargestellt werden. Allerdings wurde für Letztere auch gezeigt, dass diese sehr sensitiv auf die Diffusionszahl reagieren. Es zeigte sich, dass vor allem für fein aufgelöste Rechengebiete hohe t_{calc} zustande kommen können. Hierfür wurde eine grobe Abschätzung in Abb. 5.31 gegeben bzw. postuliert.

Kapitel 6

Verwendung der Detaillierte Chemie in Anwendungsbeispielen

6.1 Zweidimensionale Vormischflamme in einer abgeschlossenen Konfiguration

Bei der folgenden Vormischflamme handelt es sich um eine Konfiguration, die einen eingewandten Flach-Brenner beschreibt. Diese wurde schon in ähnlicher Weise von Somers [127] und Fiorina [46] für Validierungsrechnungen verwendet. Somers legte für die Verbrennungsmodelle der Simulationen den reduzierten Mechanismus von Smooke, der in Abschnitt 4.1 beschrieben wurde [125], und ein Einschnittmodell zugrunde. Kuenne [81] verwendete den Testfall, um die Umsetzung der Abhängigkeit der Enthalpie des FGM-Modells in FASTEST zu bewerten, wobei dieser auf Tabellen mit dem Mechanismus von GRI3.0 zurückgriff. Aufgrund der Dimension des Rechengebietes und der Anforderung an die Auflösung für Simulationen mit DC wurde für diesen Testfall erstmals auf den reduzierten Mechanismus von Smooke zurückgegriffen. Mit der Arbeit von Kuenne lässt sich ein direkter Vergleich zwischen den beiden Modellen zur Beschreibung der Verbrennung mit dem gleichen Strömungslöser FASTEST darstellen. Jedoch konnten die Ergebnisse von [81] aufgrund unterschiedlicher Mechanismen nicht verwendet werden und mussten nachträglich mit einer Tabelle des gleichen reduzierten Mechanismus von Smooke berechnet werden.

In Abb. 6.1 ist die Konfiguration und ihre Abmessungen schematisch dargestellt. Um die Anzahl der Zellen zu reduzieren, wurde die Symmetrie der y-Achse bei $x = 0$ ausgenutzt. In Anlehnung an die Abhandlung der Gitterabhängigkeit der DC in Abschnitt 5.2 wurde mit zwei unterschiedlichen Auflösungen gerechnet. Für das feine Rechengitter ergibt sich aus den geometrischen Abmessungen eine Anzahl von 26.000 Kontrollvolumen (KV), wobei das Mesh äquidistant ist und die Auflösung $\Delta_x = \Delta_y = 50 \mu\text{m}$ beträgt (Knotenpunkte sind in der rechten Hälfte des Schaubildes gegeben). Damit ist eine ausreichende Auflösung der Flamme (auch hinsichtlich der Flammenausbreitung) gewährleistet (vgl. Abb. 5.8). Für das gröbere Gitter wurde Δ_x und Δ_y doppelt so groß gewählt, wodurch sich die Gesamtzahl der Zellen auf ein Viertel (6500 KV) verringert. Die Zellen sind auf fünf Blöcke mit unterschiedlicher Beanspruchung der Rechenzeit (1.200 bis 10.800 KV) an den CPU aufgeteilt, was bei der Parallelisierung beachtet werden muss. Dabei wurde auf eine hybride Strategie von OPENMPI und OPENMP gesetzt. Die unterschiedlich lang benötigte Rechenzeit, bezogen auf die detaillierte Chemie (vgl. Abschnitt 4.2), stellt

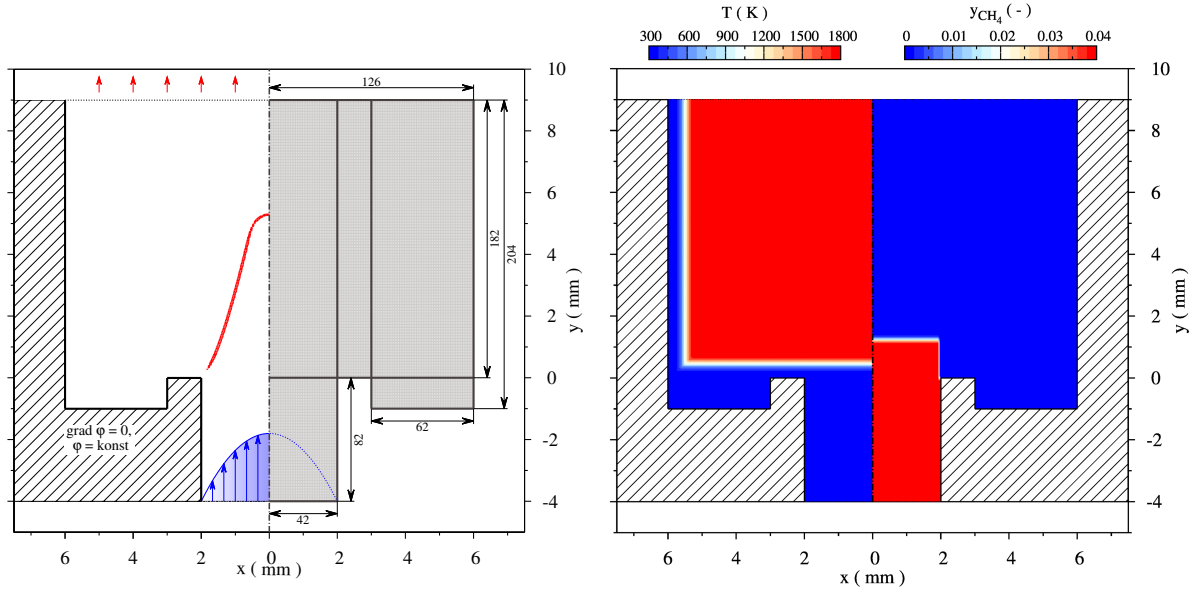


Abbildung 6.1 Links: Schematische Darstellung der Konfiguration der zweidimensionalen Vormischflamme; rechts: Initialisierung der Simulation mit DC zur Zündung des vorgemischten CH_4 an heißer Luft (am Bsp. für $\Phi = 0.75$).

sich als der tragende Ansatzpunkt für eine effiziente Strategie dar. Eine dynamische Nutzung des Arbeitsspeichers und damit eine flexible Aufteilung der Rechenkapazität mittels OPENMP wurde jeweils mit der zur Verfügung stehenden Anzahl an Kernen pro CPU entsprechend forciert. Es wurde für diese Konfiguration eine maximale Anzahl von 24 logischen Kernen (entspricht 12 physikalischen Kernen) verwendet, die anhand von zwei Prozessen (MPI) mit jeweils 12 Kernen parallelisiert wurden.

Die Einströmung des vorgemischten Brennstoff-Luft-Gemisches erfolgt anhand eines ausgebildeten laminaren Strömungsprofils, welches durch

$$u(x) = u_{\text{in}} \left[1 - \left(\frac{x}{b} \right)^2 \right], \quad 0 < x < 2 \text{ mm} \quad (6.1)$$

berechnet wird [81], wobei die Breite b des Einlasses 2 mm beträgt. In allen Testfällen wurde $u_{\text{in}} = 1.1 \text{ m/s}$ gewählt und die Temperatur auf 300 K gesetzt. Allerdings wurden noch 4 mm des Einstromkanals bis zum Auslass des Brenners bei $y = 0 \text{ mm}$ abgebildet und simuliert. Es wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse von $\Phi = 0.75, 0.8$ und 1.0 verwendet, wobei für die Ergebnisse des FGM Modells nur auf $\Phi = 0.75$ zurückgegriffen wurde. Das Rechengebiet der Flamme erstreckt sich in einer Breite von 6 mm und einer Höhe von 9 mm. Es wird in der Vertikalen durch eine Wand umschlossen und in der Horizontalen durch einen Strömungsauslass begrenzt. Die Randbedingungen der Wand wurden hinsichtlich der Enthalpie zum einen als adiabates System und im anderen Fall als Wand mit konstanter Temperatur T_{wall} betrachtet. Für Letztere wurde die gleiche Temperatur wie für das Brennstoff-Luft-Gemisches gewählt. Es wurden zwei Fälle der Initialisierung der Simulationen für die DC verwendet. In einem Fall wurde das Brennstoff-Luft-Gemisch an heißer Luft ($\text{O}_2 : 21 \text{ Vol} - \%$, $\text{N}_2 : 79 \text{ Vol} - \%$ bei 1900 K) gezündet,

wobei das Rechengebiet der Flamme nur in der Nähe des Brenneraustritts mit CH_4 initialisiert wurde. Der Gradient für die Temperatur und für die einzelnen Hauptspezies (O_2 , N_2 und CH_4) zwischen Brennstoff-Luft-Gemisch und reiner Luft wurde in einem Bereich von 1 mm mittels einem Tangens Hyperbolicus berechnet. Ein Überblick bietet das rechte Schaubild in Abb. 6.1, in welchem in der ersten Hälfte die Temperatur gezeigt ist. Sowohl für die adiabate wie auch nicht-adiabate bzw. isotherme Simulation wurde der wand-nahe Bereich gleich der Einstromtemperatur gesetzt. Die andere Hälfte des Schaubildes zeigt die Initialisierung mit dem Brennstoff CH_4 bei $\Phi = 0.75$, wobei das Profil auch exemplarisch für die anderen Simulationen mit unterschiedlichem Verhältnis herangezogen werden kann. Es ist gezeigt, dass sich das Brennstoff-Luft-Gemisch in einem Bereich von 1 mm nach dem Brennerauslass mit der heißen Phase überschneidet, wodurch die Zündung initiiert wird. Im anderen Fall der Initialisierung wurden die Ergebnisse aus Simulationen mit dem FGM-Modell mit Hilfe von eindimensionalen Flamelets, die mit FASTEST generiert wurden, auf das Rechengitter interpoliert. Die Generierung der Startlösungen für das FGM-Modell sind in [81] beschrieben.

In Abb. 6.2 und 6.3 ist der Vergleich zwischen dem FGM-Modell und der detaillier-

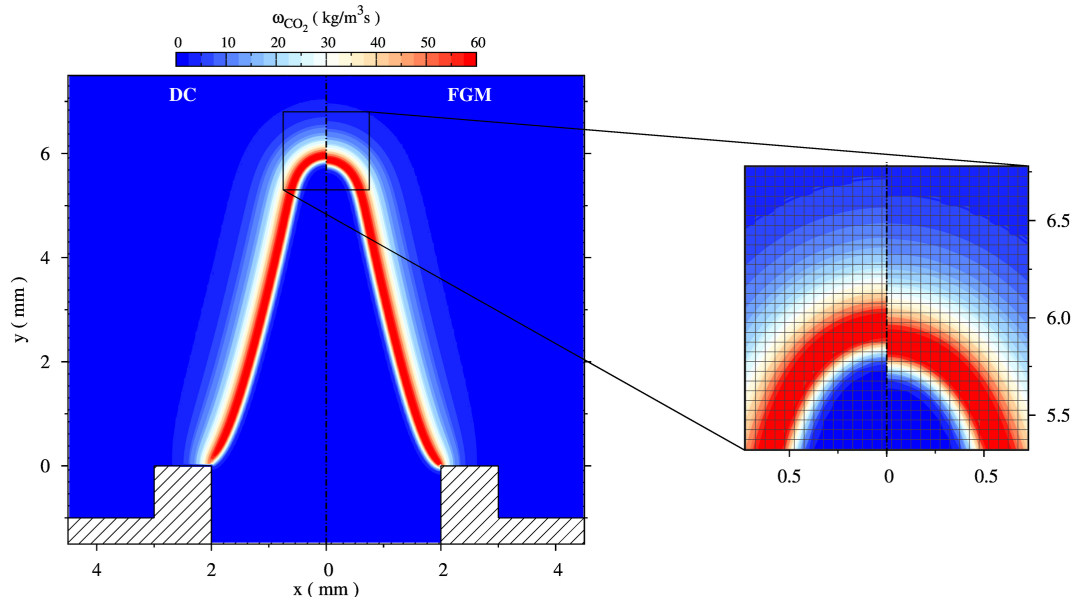


Abbildung 6.2 Vergleich zwischen der DC und dem Verbrennungsmodell FGM bei $\Phi = 0.75$ anhand von ω_{CO_2} , wobei Wand als adiabat betrachtet wird.

ten Chemie anhand des Quellterms für CO_2 gegeben. Sowohl für die Ergebnisse bei der adiabaten wie auch isothermen Behandlung der Wand, zeigt das Verbrennungsmodell ein ähnliches globales Verhalten wie die reaktionskinetischen Lösungen. Während im ersten Testfall die Flamme wg. der Nullgradienten der Enthalpie bis zur Wand brennt, erkennt man für die andere Simulation ein Abheben und Abknicken des Quellterms im unteren Teil der Domain. Damit ist qualitativ gezeigt, dass das FGM-Modell eine gute Vorhersage einer frei brennenden, vorgemischten Flamme treffen kann. Es lassen sich jedoch kleinere Diskrepanzen u.a. anhand der Flammenhöhe erkennen. Dabei ist diesbzgl. in beiden Fällen eine Unterschätzung des Modells festzustellen. Im oberen Schaubild zeigt sich ein Unterschied von zwei Zellen, was einer Differenz von 0.1 mm entspricht (s. Vergrößerung

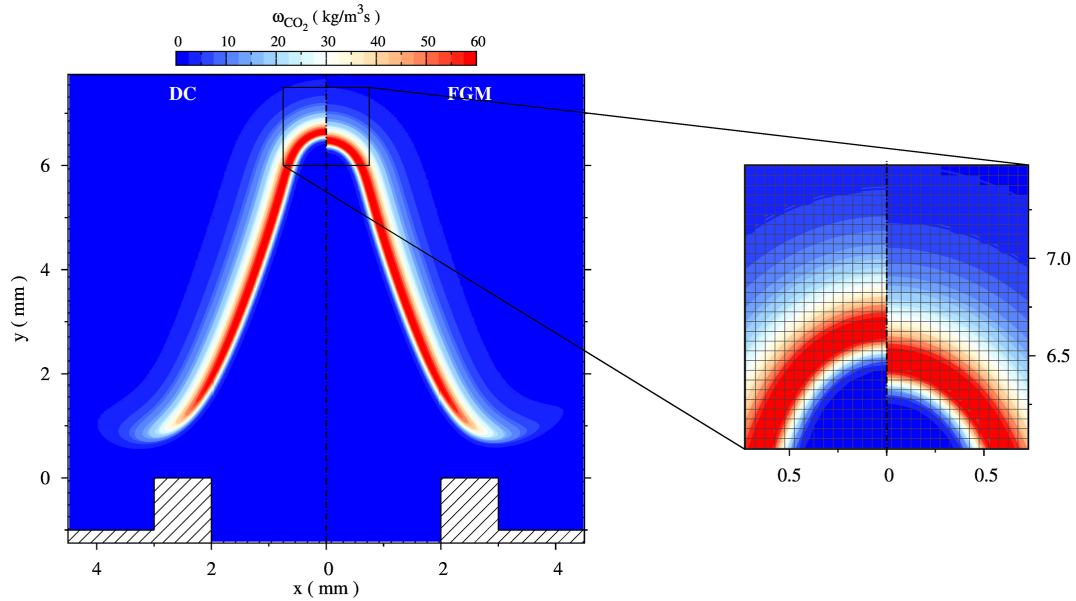


Abbildung 6.3 Wie in Abb. 6.2, allerdings für die isotherme Behandlung mit $T_{\text{wall}} = 300 \text{ K}$.

der Abbildung). Es lässt sich für die Flamme dieses Falls, welche mit der DC berechnet wurde, eine Höhe von 6.1 mm ermitteln. Für die unteren Lösungen fällt die Abweichung ein wenig deutlicher (mit drei bis vier Zellen) aus. Die Höhe der Flamme erreicht in diesem Fall 6.7 mm (DC), wobei die Differenz zu den adiabaten Berechnungen ungefähr der Abhebehöhe entspricht. Dies ist zu erwarten, da durch die konstante T_{wall} die Reaktionswärme über die Wand abgeführt wird. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Gl. (2.57)) der Flamme entsprechend ab. Dabei lässt sich ein unterschiedliches Nieder-Temperatur-Verhalten des FGM-Modells mit der DC aufzeigen. Zwar ist die Abhebehöhe beider Lösungen identisch, allerdings zeigt das Modell einen Drift des Quellterms. Dieser ist sehr deutlich für kleinere Werte unterhalb von $20 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{s})$ ersichtlich. Während für die DC die Isolinien des Quellterms eher in einer Rundung abschließen, verlaufen die äquivalenten Linien für das FGM-Modell relativ spitz nach außen. Dies lässt sich vermutlich auf die Tabellengenerierung zurückführen, die auf die Zusammenfassung von adiabaten Vormischflammen beruht.

In Anlehnung an den Testfall von Abb. 6.3 sind die Ergebnisse mit dem feinen und groben Gitter in Abb. 6.4 gegeben. Dabei wurde nur auf den reaktionskinetischen Ansatz zurückgegriffen, da die DC eine wesentlich sensitivere Abhängigkeit an die Auflösung als das FGM-Modell hat (vgl. hierzu Abschnitt 5.2). Es zeigt sich, dass für das grobe Gitter fast die gleiche Flammenhöhe erreicht wird, wobei eine leichte Unterschätzung in der Vergrößerung sichtbar wird. Diese ist im Vergleich zum FGM-Modell deutlich geringer ausgeprägt. Aus Abb. 5.8 lässt sich ableiten, dass die Flammengeschwindigkeit bei $\Delta_x = 100 \mu\text{m}$ im Vergleich zu $\Delta_x = 50 \mu\text{m}$ größer ausfällt, wenn u_{in} größer als s_L ist. Dies könnte auch der Grund für die Unterschätzung der Flammenhöhe sein. Allerdings lässt sich auch deutlich aufzeigen, dass der Quellterm nur noch von wenigen Zellen aufgelöst wird. Während der Bereich von $\omega_{\text{CO}_2} \geq 60 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{s})$ für das feine Gitter mit mehreren Zellen abgebildet wird, lässt sich für das grobe Gitter nur noch ein Kontrollvolumen anführen. Dieses Verhalten wurde schon in Abschnitt 5.2 (auch für die Zwischenspezies OH) diskutiert.

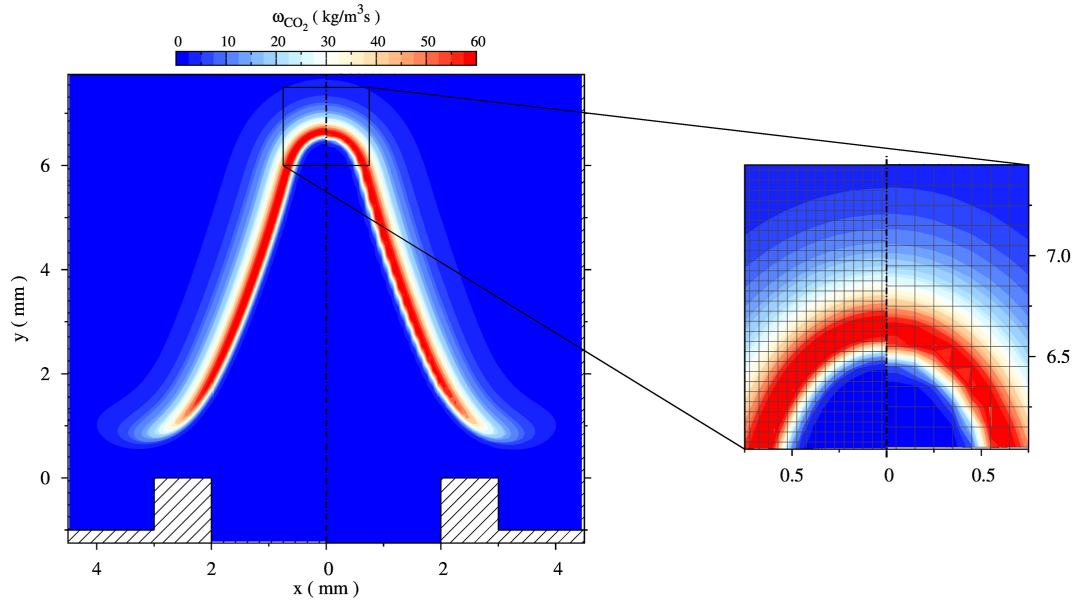


Abbildung 6.4 Gleicher Testfall wie in Abb. 6.3 mit den Ergebnissen aus der DC, wobei für unterschiedliche Gitter ($\Delta_x = 50 \mu\text{m}$ (links) und $\Delta_x = 100 \mu\text{m}$ (rechts)).

Nichtsdestotrotz lässt sich mit der groben Auflösung die Position der Flamme noch in guter Übereinstimmung ermitteln. Auch die Abhebehöhe wird korrekt wiedergegeben.

In den nächsten beiden Schaubildern in Abb. 6.5 werden die Profile der Temperatur und

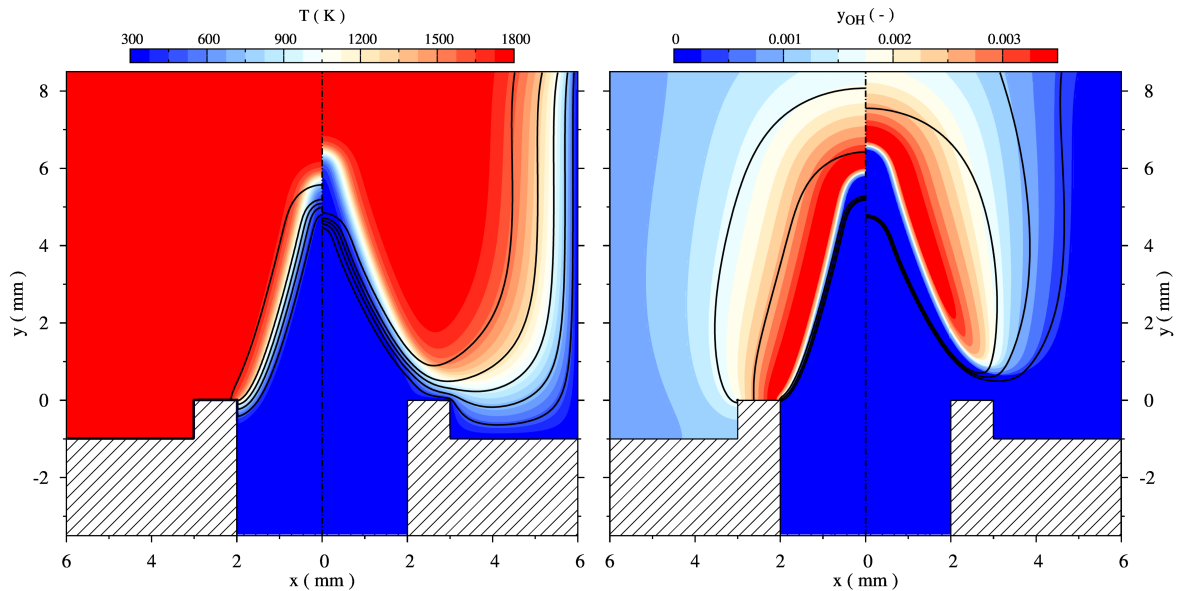


Abbildung 6.5 Konturplot von T (links) und y_{OH} (rechts), wobei die erste Hälfte der Schaubilder die Lösungen der adiabaten Simulationen sind. Die Linien entsprechen den Ergebnissen mit $\Phi = 0.8$ und $\Phi = 1.0$ und bilden die Isolinien der gegebenen Werte der Legende der Kontur.

des Massenbruchs von OH dargestellt. Dabei beziehen sich die linken Hälften der Schaubilder auf die Lösungen der adiabaten Simulationen, während die rechten Hälften der nicht-

adiabaten Ergebnisse entsprechen. Die Isolinien repräsentieren die Lösungen mit $\Phi = 0.8$ und $\Phi = 1.0$ im Vergleich zur Kontur mit $\Phi = 0.75$. Das Temperaturprofil zeigt nochmals sehr anschaulich das Verhalten der Flamme bzgl. der Behandlung der Wand. Für den nicht-adiabaten Fall ist die Abkühlung der Gasphase sehr deutlich zu erkennen. Der Einfluss kann auch durch den Vergleich der Zwischenspezies OH sichtbar gemacht werden. Wegen den hohen Wandtemperaturen bei der adiabaten Behandlung lassen sich (vgl. den chemischen Gleichgewichtszustand) noch signifikante Mengen an OH nachweisen. Diese belaufen sich auf ca. 30 % gegenüber ihrem maximalen Wert in der Flammenfront. Während für den isothermen Fall keine Konzentration in der direkten Nähe zur Wand festzustellen ist, wobei die Maxima für beide Ergebnisse in der gleichen Größenordnung liegen. Da diese Zwischenspezies sehr reaktiv ist, was durch den Gradienten in Richtung des unverbrannten Gemisches sichtbar wird, kann damit auch die niedrigere Flammenhöhe im Vergleich erklärt werden. Die Lösungen der beiden anderen Mischungsverhältnisse zeigen ein ähnliches Verhalten, wobei die Flammenhöhe aufgrund der höheren s_L geringer ausfallen. Jedoch ist die Abhebehöhe beim isothermen Fall ungefähr gleich zu dem Ergebnis mit $\Phi = 0.75$.

Es sei in Abb. 6.6 auf die Auswirkungen der Wandbehandlung hinsichtlich der Bildung

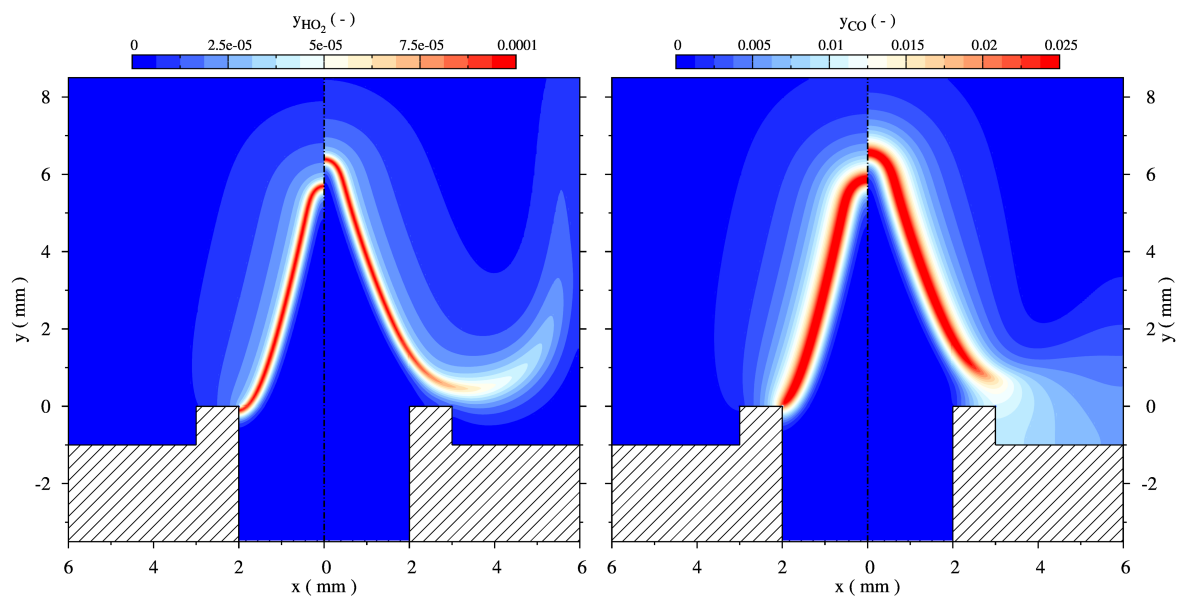


Abbildung 6.6 Bildung der Zwischenspezies HO_2 (links) und CO (rechts) für den adiabate und isotherme Wände.

von CO hingewiesen. Dabei wird sehr deutlich, dass es aufgrund der niedrigeren Temperaturen in diesen Bereichen zu einer erhöhten Schadstoffbildung durch das “Verlöschen” der Flamme kommt. Im linken Schaubild der Abbildung ist gezeigt, dass für den isothermen Fall die reaktive und instabile Zwischenspezies HO_2 durch den niedrigeren Temperaturgradienten in Nähe der Wand noch sehr präsent ist. Es wird auch deutlich, dass der Bereich der Spezies entlang der Flammenfront wesentlich breiter ausfällt als es direkt in der freistehenden Flamme der Fall ist. Daraus lässt sich ableiten, dass der chemische Zustand sich deutlich vom adiabaten Fall unterscheidet (vgl. Tabellengenerierung des FGM-Modells).

Dadurch kann auch ein Einfluss auf die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, wie z.B. CO, festgestellt werden. Im rechten Schaubild ist der Massenbruch von CO dargestellt. Es wird sofort ersichtlich, dass im unteren Teil in der Nähe der "kalten" Wand eine beachtliche Menge von Kohlenmonoxid entsteht und dieses sich wegen niedrigerer Temperaturen (vgl. Abb. 6.5) nicht weiter zu CO₂ umsetzen kann. Vergleicht man diese Ergebnisse des isothermen Falles mit denen des FGM-Modells, muss gezeigt werden, wie weitreichend der Einfluss der Diskrepanz von ω_{CO_2} in Abb. 6.3 auf die Aussagekraft des Verbrennungsmodells ist.

6.2 Bewertung des FGM-Modells anhand der Verlöschung einer Flamme

In vorherigen Abschnitt wurde beim Vergleich des FGM-Modells mit der detaillierten Chemie ein unterschiedliches Verhalten des Quellterms von CO₂ in der Nähe der isothermen Wand festgestellt. Es soll nun explizit gezeigt werden, ob das Verbrennungsmodell auch in Wandnähe gültig ist. Hierzu wurde ein eindimensionaler Kanal herangezogen, in welchem der Einlass durch eine isotherme Wand ersetzt wurde. In Abb. 6.7 ist die Konfiguration

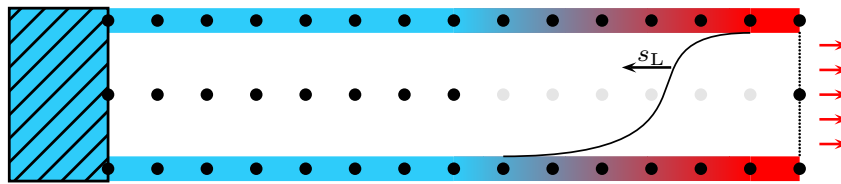


Abbildung 6.7 Schematische Darstellung der eindimensionalen Konfiguration

exemplarisch gezeigt. Das Gebiet wird mit einem Brennstoff-Luft-Gemisch ($\Phi = 1.0$) initialisiert, wobei in der Nähe des Auslasses die Lösung eines Flamelets entsprechend auf das Gitter interpoliert wurde. Die Flamme brennt mit der Flammengeschwindigkeit s_L in Richtung der Wand und wird dort abgekühlt (Quenching). Da mit dem FGM-Modell verglichen werden soll, wird auf das vereinfachte Diffusionsmodell mit $Le = 1$ zurückgegriffen. Die Temperatur T_{wall} wurde zwischen 300 und 500 K gewählt, wobei für den Vergleich mit dem FGM-Modell auf Erstere zurückgegriffen wurde. Das Rechenggebiet wurde mit 512 bis 1024 KV aufgelöst, wobei die Gitterweiten zwischen 10 bis 50 μm variieren. Die Kanallängen ergeben sich zu 10 bis 25 mm und sind damit für diesen Testfall ausreichend dimensioniert.

In Abb. 6.8 ist der Vergleich zwischen FGM-Modell (rot) und DC (blau) anhand des Profils der Temperatur und des Quellterms von CO₂ in einer Zeitreihe gegeben. Die oberen Schaubilder geben die geometrische Abhängigkeit wieder, während sich die Unteren auf den Massenbruch von CO₂ beziehen. Die linke Reihe beschreibt den Zeitpunkt bei der ersten Berührung der Flamme mit der Wand, wobei die Definition der Flammenposition, die über $T_F = 500$ K bestimmt ist, nicht mehr herangezogen werden kann. Hierbei liefert das FGM-Modell noch ein ähnliches Verhalten wie die DC, wobei eine kleine Änderung im Temperaturgradienten sichtbar wird. Betrachtet man das Ergebnis 1 ms später, wird die Verlöschung der Flamme anhand des fallenden ω_{CO_2} deutlich und schreitet schnell

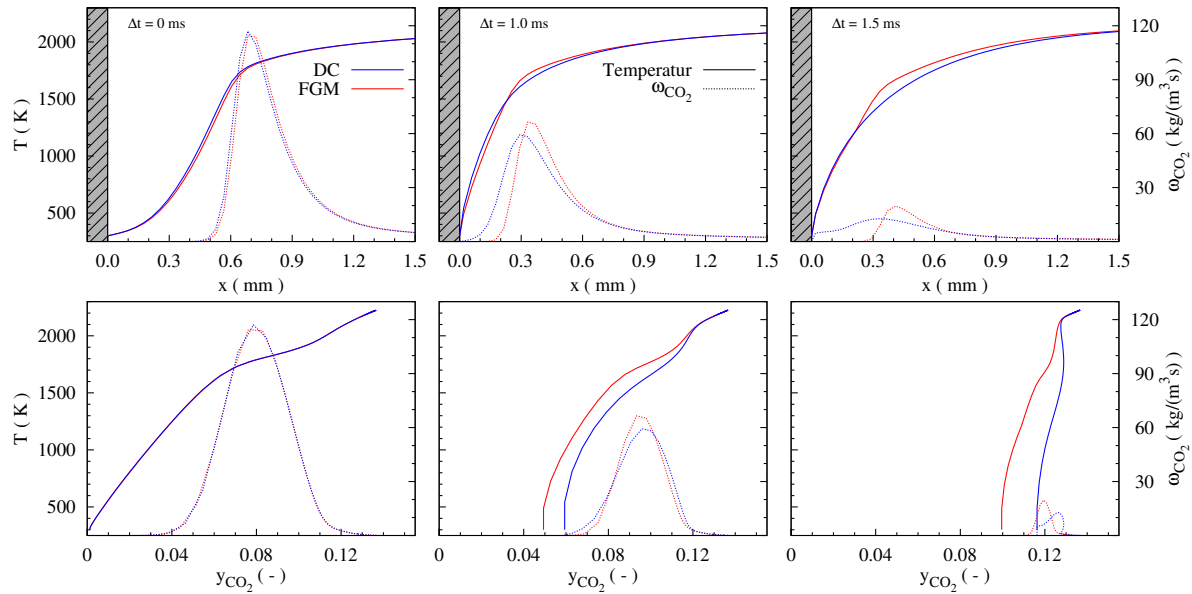


Abbildung 6.8 Verhalten der Temperatur (durchgezogene Linie) und ω_{CO_2} (gestrichelte Linie) des Quenching-Vorgangs anhand des FGM-Modells (rot) im Vergleich mit der DC (blau).

voran, wie in den rechten Schaubildern gezeigt. Es lässt sich zeigen, dass die Flamme innerhalb von 1.5 ms fast vollständig gelöscht wurde. Vergleicht man die DC mit dem FGM-Modell kann ein signifikanter Unterschied im Verhalten von ω_{CO_2} und T aufgezeigt werden. Anhand des Quellterms erkennt man, dass das Verlöschen der Flamme durch die Reaktionskinetik deutlich schneller vorhergesagt wird, was auch direkt durch das Temperaturprofil sichtbar wird. Jedoch setzt der Einfluss der Wand beim FGM-Modell wesentlich früher ein. Dies lässt sich anhand von den steileren Gradienten und den in x -Richtung verschobenen Quellterm ableiten. Außerdem ist das Maxima von ω_{CO_2} während des gezeigten Verlöschens immer größer als für die DC. Aus diesem Verhalten resultiert auch die „Delle“ im Temperaturverlauf. Im letzten Schaubild der Abbildung lässt sich die Problematik von ξ_{CO_2} deutlich darstellen. Hierbei erkennt man im Fall der DC, dass ω_{CO_2} nicht mehr eindeutig durch den Massenbruch definiert ist, wodurch die Bedingung in Gl. (2.70) verletzt wird. Somit unterscheidet sich auch das Profil signifikant zur Lösung mit dem FGM-Modell.

Anhand den Ergebnissen aus der transienten Simulation lässt sich ω_{CO_2} in Abhängigkeit der Enthalpie h und des Massenbruchs von CO_2 darstellen. Im linken Schaubild der Abb. 6.9 werden die Lösung der DC (Kontur) mit denen des FGM-Modells (Isolinien) miteinander verglichen. In dieser Darstellung wird der Unterschied nochmals deutlich hervorgehoben. Es wurde schon gezeigt, dass die adiabate Flamme durch das FGM-Modell sehr gut vorhergesagt werden kann (vgl. linkes Schaubild in Abb. 6.8). Dieser Bereich wird durch die oberere Horizontale abgebildet. Wird nun der Flamme die Enthalpie entzogen, zeigt das Modell eine zunehmende Diskrepanz zur DC. Dies wird vor allem für kleinere Werte von y_{CO_2} und h deutlich. Dabei ist auffällig, dass die Isolinien beider Verfahren für große y_{CO_2} teilweise übereinstimmen. Jedoch werden die Scheitelpunkte beim Modell bei wesentlich größeren Werten von h erreicht. Damit ist gezeigt, dass die Behandlung der Verbrennung im wand-nahen Bereich nicht mit adiabaten Vormischflammen bei

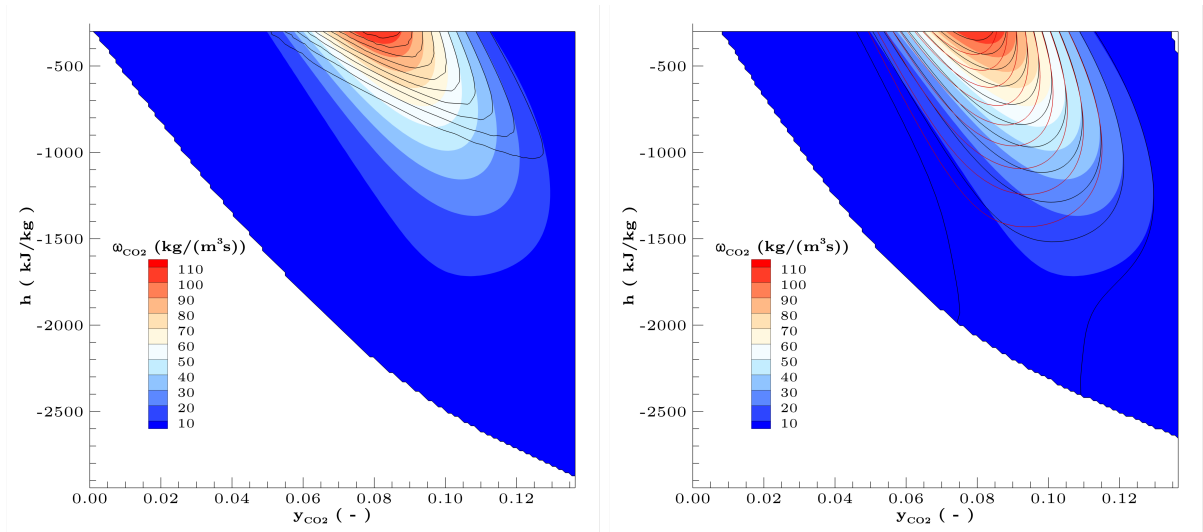


Abbildung 6.9 Quellterm von CO₂ im Zustandsraum von h und y_{CO_2} . Links: Vergleich FGM (Isolinien) und DC (Kontur); rechts: Unterschiedliche T_{wall} (Kontur: 300 K, Isolinien: 400 K (schwarz) und 500 K (rot)).

entsprechender Enthalpie durchgeführt werden kann. Dabei spielt der Wärmefluss durch die Wand eine entscheidende Rolle, was durch das rechte Schaubild der Abbildung verdeutlicht werden soll. Es wurden drei verschiedene Simulationen mit jeweils unterschiedlichen T_{wall} durchgeführt, wobei ausschließlich auf die DC zurückgegriffen wurde. Es ist

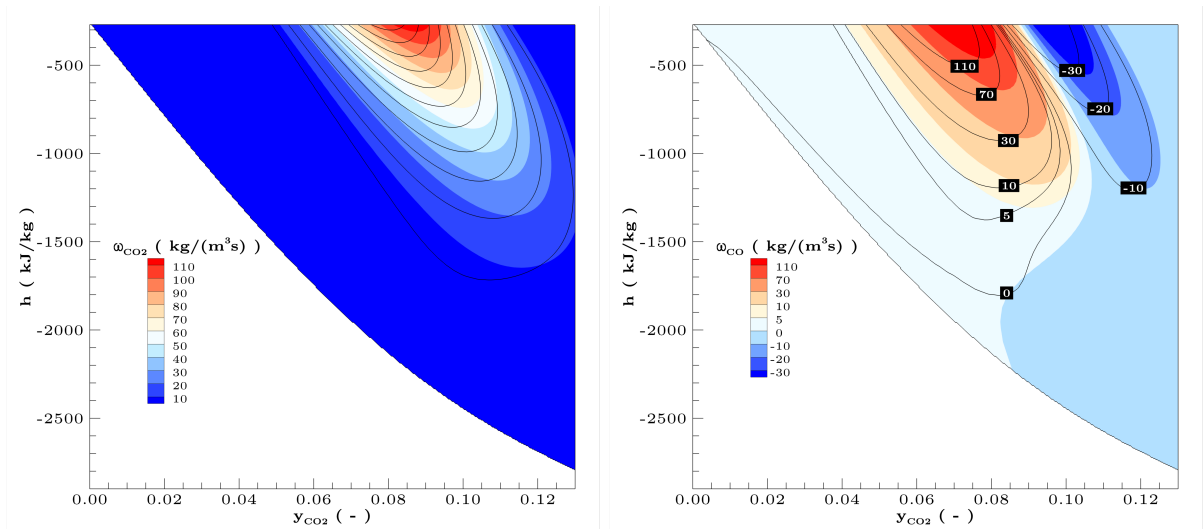


Abbildung 6.10 Wie in Abb. 6.9, wobei die Reaktionsmechanismen von Smooke (Isolinien) und GRI3.0 (Kontur) verglichen werden.

deutlich zu erkennen, dass die Isolinien nicht in Übereinstimmung sind und sich mit steigender T_{wall} in Richtung niedrigeren h verschieben. Daraus lässt sich ableiten, dass für die Tabellengenerierung des FGM-Modells eine weitere Fortschrittsvariable, wie z.B. den Wärmefluss, benötigt wird, um die Flamme-Wand-Behandlung korrekt abzubilden.

Zur Vollständigkeit sind in Abb. 6.10 die beiden verwendeten Reaktionsmechanismen miteinander verglichen. Es ist zu erkennen, dass sich die Profile der Quellterme der Spezies CO_2 und CO im globalen Verhalten sehr ähnlich sind. Allerdings zeigt sich für den Mechanismus von Smooke ein Drift der Isolinien in Richtung zu niedrigeren y_{CO_2} . Ein signifikanter Unterschied im Profil der Quellterme ist nur für ω_{CO} im Bereich von 0 bis $10 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{s})$ zu erkennen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das FGM-Modell zur Beschreibung von Flammen-Wand-Interaktionen in dieser Form ungenügend ist. Mit den Ergebnissen bei unterschiedlichen Wandtemperaturen wurde die mögliche Erweiterung des Modells aufgezeigt.

6.3 Interaktion eines Wirbels mit einer Flammenfront

In diesem Abschnitt soll die Interaktion eines Wirbels mit einer Flamme gezeigt werden [91], wobei auch kurz auf die Skalierbarkeit der hybriden Parallelisierungsstrategie in FASTEST eingegangen wird. Mit dieser Simulation können u.a. erste Rückschlüsse auf die Wechselwirkung der Flamme mit einer turbulenten Strömung gezogen werden (s. hierzu [81]). Zur Berechnung mit der DC wurde eine zweidimensionale Darstellung angenommen und der reduzierte Mechanismus von Smooke verwendet. Das Rechengebiet ist in Abb. 6.11 schematisch dargestellt und wurde mit drei unterschiedlichen Auflösungen diskretisiert. Aufgrund der Geometrie kann ein äquidistantes Gitter verwendet werden, wobei die Grö-

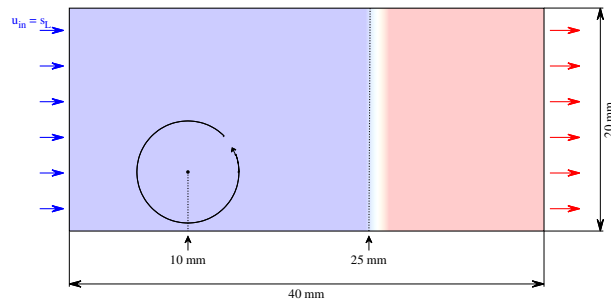


Abbildung 6.11 Schematische Darstellung der Konfiguration.

ße der Kontrollvolumen mit jeweils 25 , 50 und $100 \mu\text{m}$ festgelegt wurde. Die sich daraus ergebende Anzahl der Zellen sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Die Startlösung wurde mit einem Flamelet bei 25 mm initialisiert, wobei mit zwei unterschiedlichen Mischungsverhältnisses gerechnet wurde. Dabei beziehen sich die ersten beiden Simulationen der Tabelle auf $\Phi = 0.8$, während die Anderen einem Φ von 1.0 entsprechen. Die Geschwindigkeit am Einlass wurde so gewählt, dass die “freie” Flamme an ihrer Position verbleibt ($u_{\text{in}} = s_L$). Der Wirbel wurde bei 10 mm initialisiert, wobei die Berechnung von diesem in [128] gezeigt ist.

Die benötigten Ressourcen sind ebenfalls in Tab. 6.1 wiedergegeben. Die Anzahl der Prozesse spiegelt die Parallelisierung in Bezug auf die MPI Methode wider, während die Threads der OpenMP Methode zugeschrieben werden. Letztere sind in FASTEST so umgesetzt worden, dass zum Einen die Gl. (2.12) anhand der Anzahl der Spezies synchron

Nr.	Δx_i (μm)	KV (–)	$n_{p'}$ (–)	Prozesse	Threads pro Prozess	Σ -CPUs	Σ -Rechen- kerne	\bar{t}_{calc} (s)
S1	25	1.280 k	100	80	4	40	320	3.7
S2	50	320 k	120	40	4	20	160	2.1
S3	50	320 k	60	40	3, 2	14	84	2.8
S4	100	80 k	60	8	6	8	48	2.2

Tabelle 6.1 Zusammenfassung benötigten Ressourcen der Simulationen (t_{calc} := Rechenzeit, $n_{p'}$:= Anzahl der Iterationen des Drucklösers).

berechnet werden. Zum anderen werden die Transportkoeffizienten, die Dichte und der Quellterm, der mit Hilfe von LSODE subintegriert wird, sowie die Bestimmung der Temperatur parallel ausgewertet. Allerdings sei darauf hingewiesen, dass die Druckkorrektur ausschließlich durch MPI parallelisiert ist. Eine kurze Übersicht der Skalierung der Parallelisierung ist in Tab. 6.2 gegeben. Da die einzelnen Simulationen nicht konsistent auf

KV pro		Verhalten von t_{calc} in Bezug auf Nr.:			
Prozess	Thread	S4	S3	S2	S1
16000	4000	–38.95 %	22.63 %	– 10.53 %	–
8000	2000	–2.86 %	30.00 %	–	9.52 %
8000	3810	– 79.59 %	–	–42.86 %	–29.25 %
10000	1667	–	31.94 %	2.78 %	12.04 %

Tabelle 6.2 Skalierung der Parallelisierung in Bezug auf die Simulationen von Tab. 6.1.

den gleichen CPU-Typen berechnet werden konnten, dient der Vergleich nur als Tendenz. Es zeigt sich, dass S1 und S2 eine fast-lineare Skalierung der Rechenzeit liefern, wobei S1 um ca. 10 % besser skaliert. Das bedeutet, dass die Rechenzeit deutlich von der Berechnung des chemischen Quellterms bestimmt ist. Dies lässt sich anhand der Anzahl der Zellen pro Prozess ableiten, die bei S1 doppelt so groß ausfällt als bei S2. Vergleicht man allerdings S3 und S4 lässt sich eine deutliche Diskrepanz der Skalierung feststellen. Dies lässt sich auf die geringe Anzahl an Prozessen, die großen Werte von $n_{p'}$ und das hohe Threads/Prozess-Verhältnis von S4 zurückführen. Vergleicht man S2 und S3 miteinander lässt sich zwar ein deutlicher Unterschied ausmachen, allerdings ist $n_{p'}$ für Erstere während der Simulation doppelt zu groß und muss entsprechend in Relation gesetzt werden. Mit Tab. 6.2 lässt sich zeigen, dass die hybride Parallelisierungsstrategie im Fall der DC eine gute Alternative zur reinen MPI bietet. Dadurch können Simulationen realisiert werden, welche die Nutzung einer großen Anzahl von Rechenkernen bei relativ wenigen Kontrollvolumen ermöglicht. Dies sei in Bezug auf die nötige Gebietszerlegung von MPI erwähnt. Wird das Verhältnis von KV zu den Prozessen immer kleiner, verschlechtert sich auch die Konvergenzrate des Gleichungslösers (SIP-Löser) der Druckkorrektur, was durch die Abhängigkeit des globalen Gleichungssystems über alle Blöcke erklärt werden kann.

In Abb. 6.12 ist die transiente Entwicklung der Interaktion des Wirbels mit der Flammenfront wiedergegeben, wobei die linke Reihe dem kleineren Φ entspricht. Dabei bezieht sich $\Delta t = 0$ auf $t_{\text{phys}} = 20$ ms nach der Initialisierung. Der Wirbel ist durch die Wir-

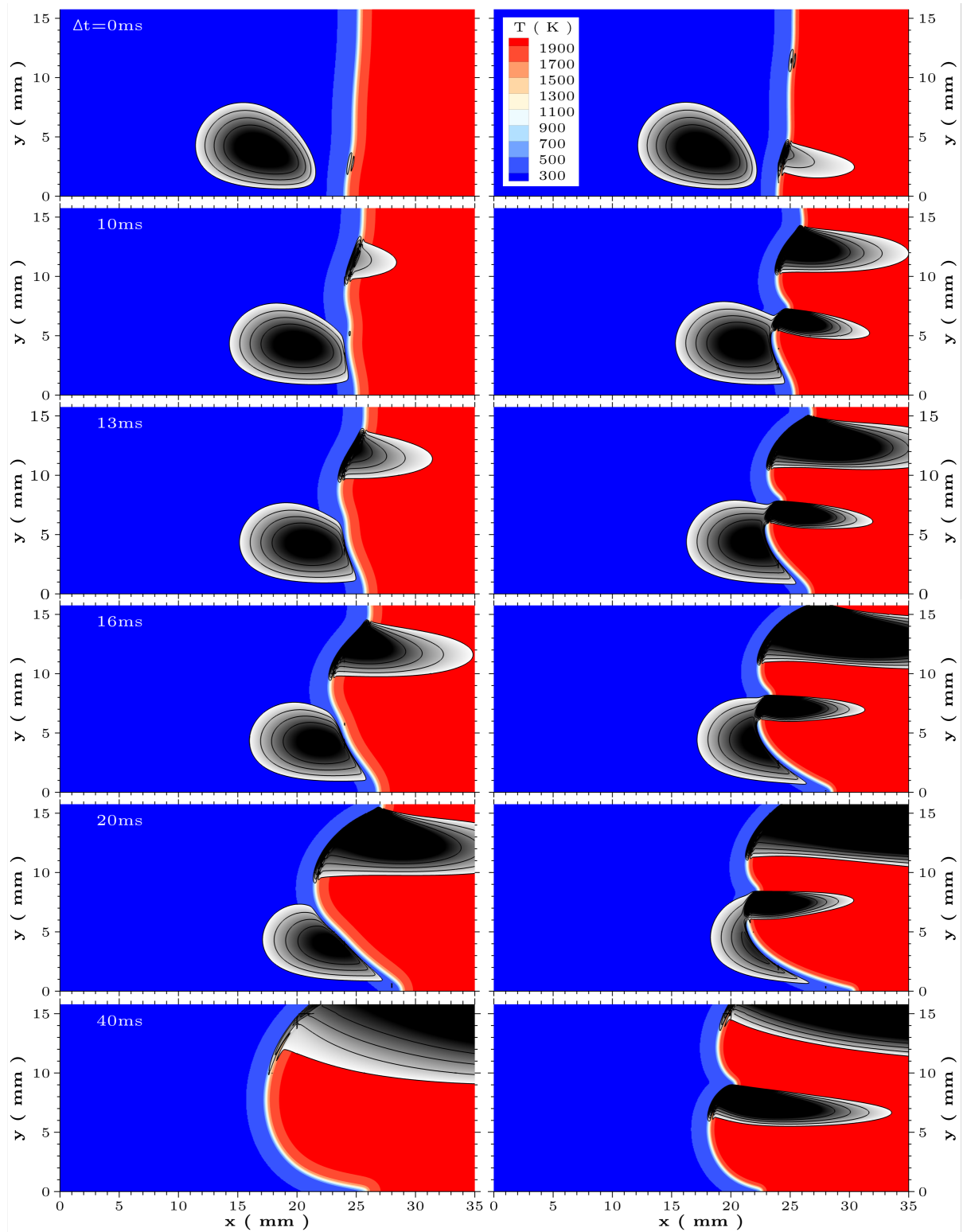


Abbildung 6.12 Transienter Verlauf der Wirbel-Flammen Interaktion bei $\Phi = 0.8$ (links) und $\Phi = 1.0$ (rechts). Die Isolinien entsprechen der Wirbelstärke.

belstärke anhand den Isolinen gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass die Flamme beim stöchiometrischen Mischungsverhältnis eine deutlichere Wechselwirkung besitzt. Dies wird u.a. durch die doppelte Wölbung der Flamme ersichtlich, die die Front in zwei Bereiche unterteilt lässt. Daraus resultieren auch zwei weitere Wirbel, welche durch die Flamme induziert sind. Im Vergleich zur Lösung bei $\Phi = 0.8$ lässt sich nur im oberen Bereich der Front ein weiterer Wirbel feststellen. Dieser schiebt die Flamme in Richtung Einlass, während der untere Bereich zum Auslass gedrückt wird. Nach $\Delta t = 40$ ms hat der Wirbel, der am Anfang initialisiert wurde, die Flammenfront vollständig durchdrungen. Aufgrund der induzierten Flammenwirbeln kann die ursprüngliche Flammenstruktur nicht mehr erreicht werden und die Flamme fluktuiert entlang der x-Achse in Richtung Einlass.

Ein Vergleich hinsichtlich der unterschiedlichen Auflösungen sind im Folgenden dargestellt. Der Vergleich der größten Auflösung ($\Delta x_i = 100 \mu\text{m}$) von S4 mit S3 ist in Abb. 6.13

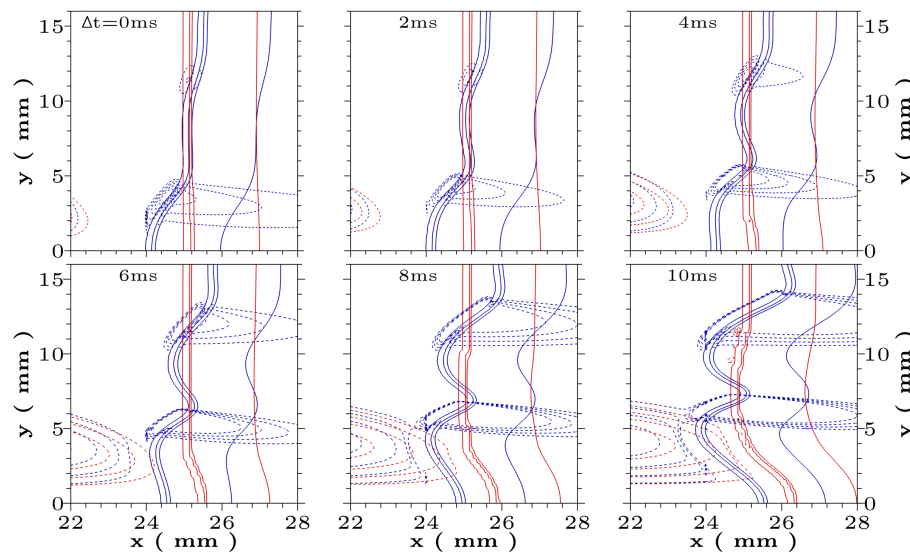


Abbildung 6.13 Vergleich von ω_{CO_2} (Isolinien, $\Phi = 1.0$) bei $\Delta x_i = 50 \mu\text{m}$ (blau) und $\Delta x_i = 100 \mu\text{m}$ (rot). Die Wirbelstärke ist als gepunktete Linie dargestellt.

jeweils als Ausschnitt in der Nähe der Flammenfront dargestellt. Die Isolinen des Quellterms von CO_2 entsprechen 5 und 50 $\text{kg}/(\text{m}^3\text{s})$. Es ist deutlich zu erkennen, dass S4 unempfindlicher auf den Wirbel reagiert als S3, was schon im ersten Schaubild sichtbar wird. Während für $\Delta x_i = 50 \mu\text{m}$ die Flamme schon bei $\Delta t = 0$ ms leicht beeinflusst wird, zeigen sich für die grobe Auflösung noch keine signifikanten Änderungen in der Front. Obwohl die Position des Wirbels in beiden Fällen ungefähr gleich ist (gepunktete Linie am linken Rand des Schaubildes). Erst bei $\Delta t = 6$ ms werden bei der groben Auflösung signifikante Änderungen sichtbar, was einem Δx von 2 mm zu S3 entspricht. Des Weiteren unterscheidet sich die Struktur von beiden Simulationen deutlich. Die doppelte Wölbung ist für S4 nicht zu erkennen, welche sich bei S3 schon ganz zu Beginn der Wechselwirkung bei $\Delta t = 2$ ms einstellt. Im Gegensatz zum Testfall in Abb. 6.4, reicht die grobe Auflösung nicht aus, um die Wechselwirkung eines Strömungswirbels mit einer Flamme hinreichend zu beschreiben.

In den nächsten Schaubildern von Abb. 6.14 wird der Vergleich von $\Delta x_i = 25 \mu\text{m}$, der

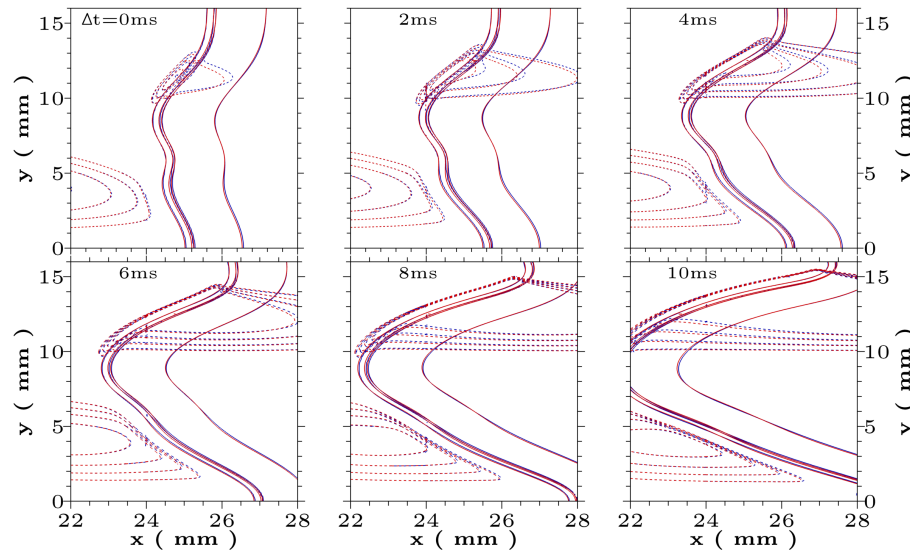


Abbildung 6.14 Wie in Abb. 6.13, wobei $\Phi = 0.8$ ist und die roten Linien einer Auflösung mit $\Delta x_i = 25 \mu\text{m}$ entsprechen.

feinsten Auflösung in diesem Testfall, mit S2 aufgezeigt. Sowohl die Flammenfront wie auch die Wirbelposition und -stärke stehen in sehr guter Übereinstimmung zueinander. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Auflösung von $\Delta x_i = 50 \mu\text{m}$ für diesen Testfall ausreichend ist, um die physikalischen Vorgänge der Strömung mit der Flamme hinreichend zu beschreiben.

6.4 Draht-stabilisierte Vormischflamme (V-Flamme)

Die vorliegende Konfiguration wird zur Kalibrierung bei spektroskopischen Untersuchungen (Raman-Spektroskopie) von Flammen verwendet [119]. Es handelt sich um eine draht-



Abbildung 6.15 V-Flamme im Experiment bei $\Phi = 0.8$ und 20 Vol – % H_2 [118].

stabilisierte, laminare Vormischflamme, in welcher neben CH_4 als Brennstoff auch H_2

zugemischt wird. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Diffusionsmodelle anhand dieser Konfiguration verglichen werden. Eine Übersicht der Flammenstruktur ist in Abb. 6.15 gezeigt [118]. Der Draht hat einen Durchmesser von 2 mm, wobei das Brennstoff-Luft-Gemisch aus Richtung der Symmetrieebene der Flamme einströmt. Aus dieser Abbildung lässt sich das Rechengitter für die Simulation ableiten, das in Abb. 6.16 gezeigt ist. Es wurden nach dem Auslass noch 5 mm unterhalb des

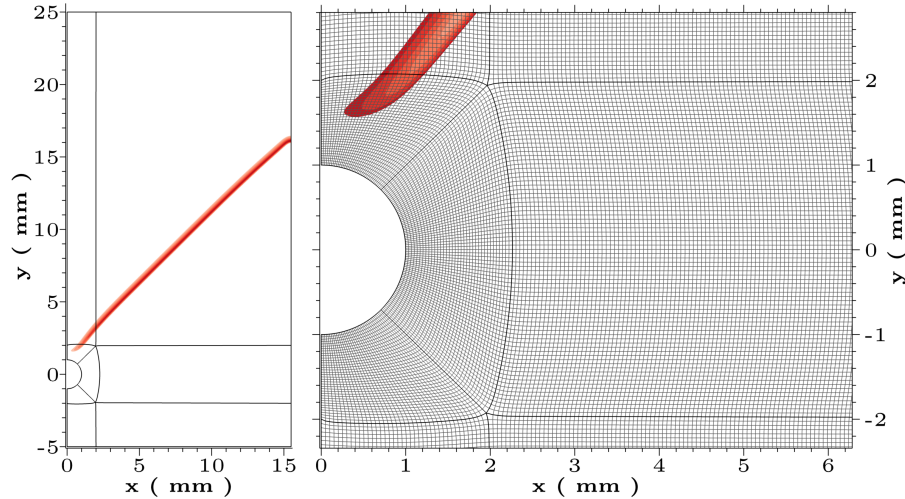


Abbildung 6.16 Exemplarische Darstellung der Problemstellung und numerische Auflösung

Drahtes simuliert. Das Gebiet des Flammenbereichs erstreckt sich über 25 mm in der Höhe. Der Einlass erfolgt entlang der gesamten Breite als Plug-Flow. Die Temperatur der eingeströmten Mischung beträgt 300 K. Es wurde die Symmetrie bei $x = 0$ mm ausgenutzt. Der rechte Rand des Gebietes wurde wie oben als Auslass berechnet, wobei der Bereich unterhalb von 1 mm mit einem Nullgradienten bestimmt wird. Der Flammenbereich wurde mit äquidistanten Zellen aufgelöst, dabei ist $\Delta x_i = 50 \mu\text{m}$. Der Draht bedingt eine Reduktion der Zellgröße, aufgrund des strukturierten Gitters. Daraus resultieren $20 < \Delta x_i \leq 50 \mu\text{m}$, wodurch die Größe der Zeitschrittweite bestimmt wird. Das Mesh besitzt insgesamt 190 000 Kontrollvolumen. Die weiteren Randbedingungen der unterschiedlichen Simulationen sind in Tab. 6.3 zusammengefasst. Die durchschnitt-

Nr.	u_{in} (m/s)	Φ (-)	$x_{\text{in H}_2}$ (Vol – %)	Diffusions- modell	Mechanismus		Σ -Rechen- kerne	\bar{t}_{calc} (s)
R1	1.00	1.0	0	$Le = 1$ $D_{k \text{ mix}}$	FGM	Smooke	3	6.9
R2					DC		80	3.1
R3							144	1.3
R4	1.65	0.8	0	$D_{k \text{ mix}}$	DC	Smooke GRI3.0	80	1.2
R5			20				116	1.3
R6							116	n.V.

Tabelle 6.3 Zusammenfassung der Randbedingungen der Simulationen der draht-stabilisierten Flamme.

liche Rechenzeit pro Zeitschritt \bar{t}_{calc} der einzelnen Simulationen wurde ebenfalls gegeben

sowie die verwendete Anzahl an Rechenkernen.

In Abb. 6.17 werden die Simulationen anhand von ω_{CO_2} miteinander verglichen. In den

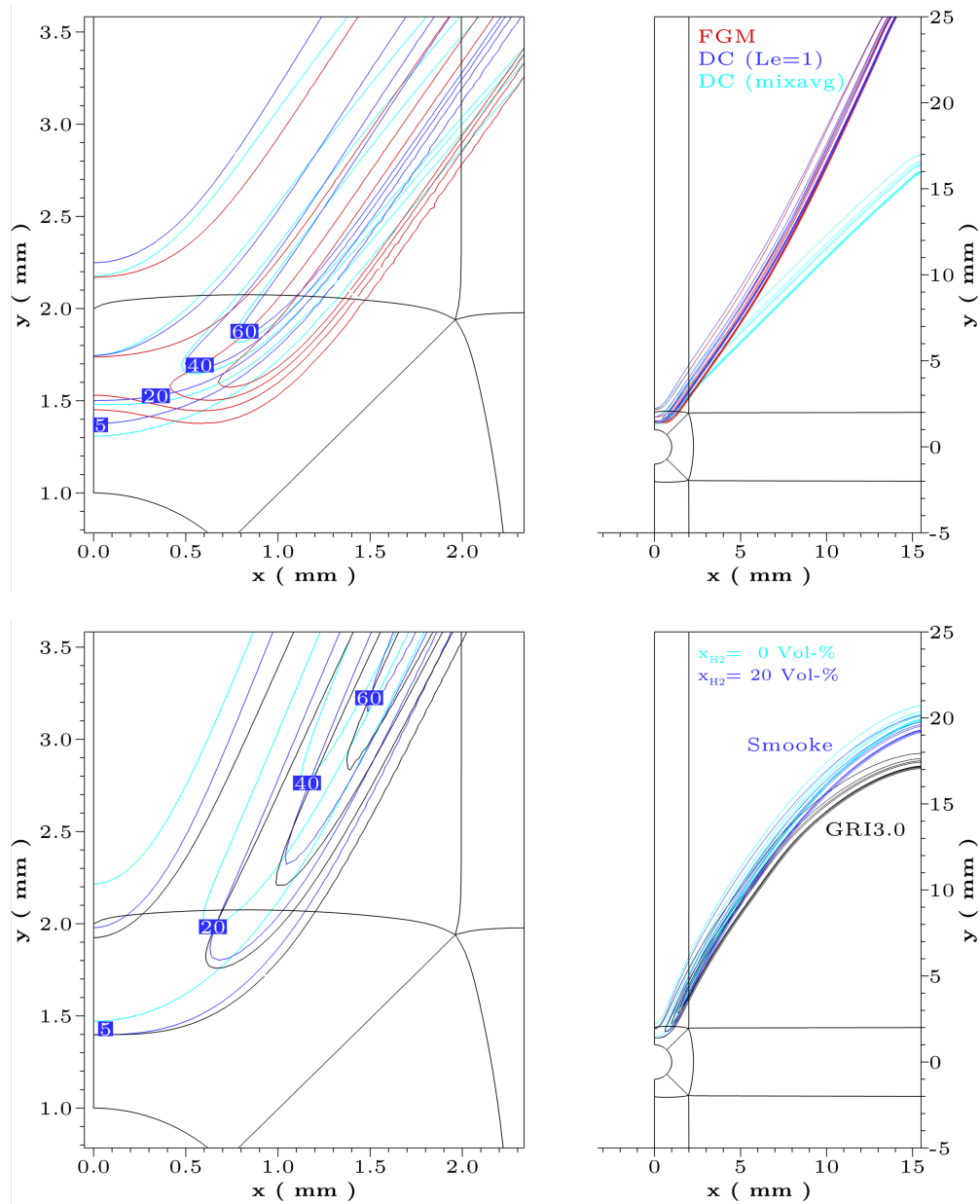


Abbildung 6.17 Vergleich der Simulationen R1, R2 und R3 (obere Reihe) sowie R4, R5 und R6 (untere Reihe) anhand der Isolinien von ω_{CO_2} .

oberen Schaubildern ist der Vergleich der unterschiedlichen Diffusionsmodelle gegeben. Hierzu wurde auch auf die Lösung mit dem FGM-Modell zurückgegriffen. Es können zwei Eigenschaften abgeleitet werden. Zum einen kann die Diskrepanz von ω_{CO_2} des Modells in der Nähe der Wand (hier Draht) wiedergegeben werden, die schon in Abschnitt 6.1 und 6.2 dargelegt wurde. Hierbei ist das gleiche Profil von ω_{CO_2} wie in Abb. 6.3 zu erkennen. Zum anderen wird der Unterschied zwischen den beiden Diffusionsmodellen dargestellt. Es zeigt sich, dass bei Verwendung von Gl. (2.15) (gemittelte Koeffizienten) der Winkel

zwischen Symmetrieebene und Flammenfront größer ausfällt. Dies wird vor allem durch die Flammenposition am Rand des Rechengebiets ersichtlich, die sich um mehr als 10 mm unterscheidet. Allerdings ist die Diskrepanz in der Nähe des Drahtes nicht so deutlich ausgeprägt. Das Verhalten bei der Zugabe von H_2 als Brennstoff ist in den unteren Schaubildern gezeigt, wobei zusätzlich der Vergleich von Smooke und GRI3.0 gegeben ist. In der Vergrößerung wird deutlich, dass die Flammendicke bei der Wasserstoff-Flamme etwas geringer ausfällt als beim reinen CH_4 . Des Weiteren zeigt sich, dass der Gradient von ω_{CO_2} steiler ist und die Flamme näher an die Wand des Drahtes reicht. Der Unterschied zwischen den Reaktionsmechanismen zeigt sich vor allem im weiteren Verlauf der Flamme. Dabei zeigt die Berechnung mit dem GRI3.0 einen etwas größeren Öffnungswinkel als bei Smooke. Allerdings wird ein deutlicher Unterschied erst im späteren Flammenverlauf sichtbar. Das Abknicken der Flammenfront ist für den GRI3.0 wesentlich ausgeprägter.

Im Folgenden wird anhand von den Spezies H_2 , OH und CH_3 der Unterschied beider Mechanismen weiter untersucht. In Abb. 6.18 ist die Vergrößerung des Bereiches um den

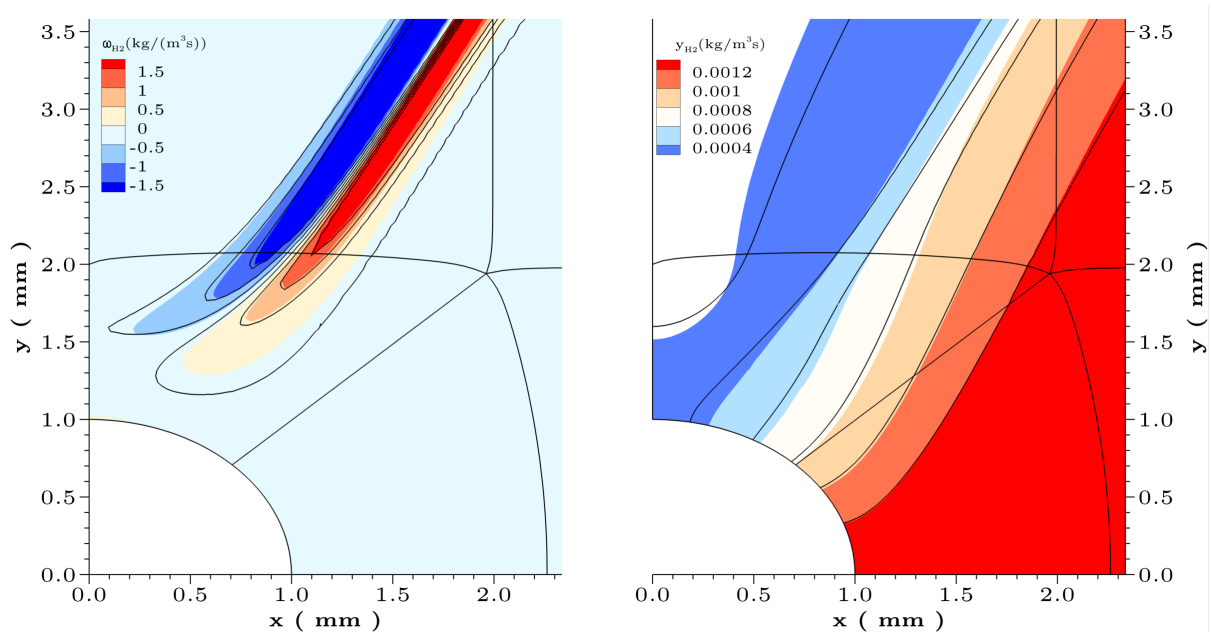


Abbildung 6.18 Vergleich zwischen dem Reaktionsmechanismus von Smooke (Kontur) und GRI3.0 (Isolinien) anhand von ω_{H_2} (links) und y_{H_2} (rechts).

Draht anhand des Quellterms und des Massenbruchs von Wasserstoff dargestellt. Beide Mechanismen zeigen ein ähnliches Profil, wobei beim GRI3.0 ein leichter Drift von H_2 in Richtung Symmetrieebene zu verzeichnen ist. Bei Werten von $|\omega_{\text{H}_2}| < 0.5 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{s})$ kann eine Differenz aufgezeigt werden, die sich anhand y_{H_2} deutlicher darstellen lässt. Der Unterschied des Öffnungswinkels der Flamme, wie schon im rechten Schaubild von Abb. 6.17 gezeigt, wird auch in dieser Darstellung ersichtlich. Allerdings wird der Unterschied des chemischen Verhaltens beider Mechanismen erst mit den Spezies OH und CH_3 deutlich. In Abb. 6.19 lässt sich dies durch die jeweiligen Massenbrüche darstellen. Hierbei ist gezeigt, dass der Mechanismus von Smooke die Entwicklung von OH überschätzt. Die Diskrepanz nimmt mit steigendem Reaktionsfortschritt zu, wobei das Profil ungefähr die gleiche Form aufweist. Die höheren Konzentrationen von OH resultieren auch aus der

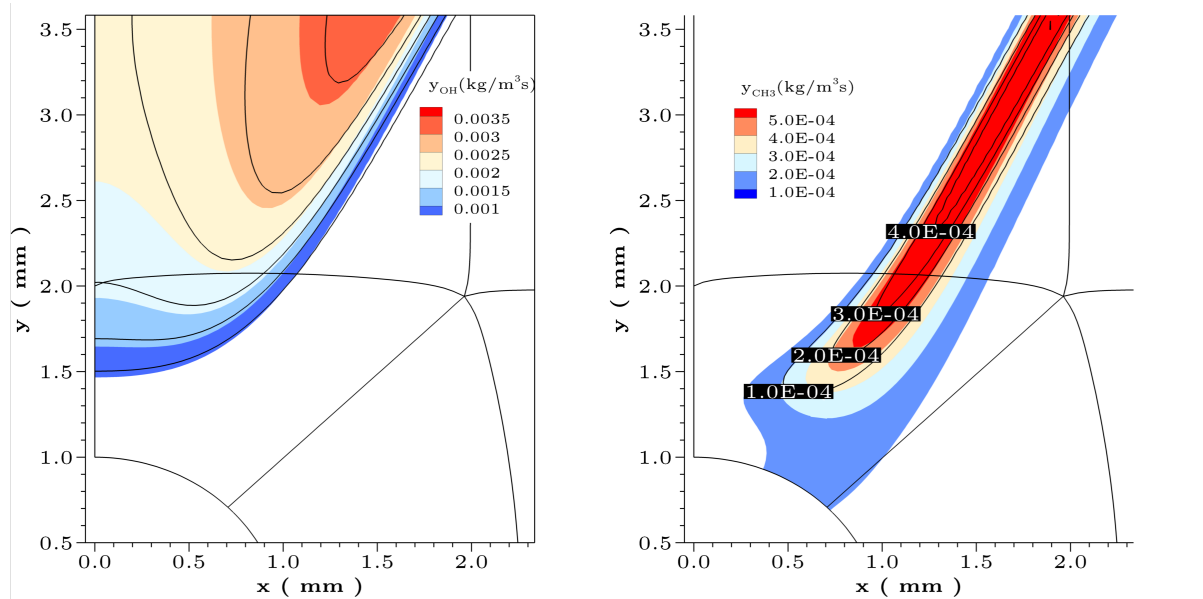


Abbildung 6.19 Wie in Abb. 6.18 für die Massenbrüche der Spezies OH und CH_3 .

höheren adiabaten Verbrennungstemperatur, die in Abb. 5.5 im Vergleich gezeigt wurde. Betrachtet man die Spezies CH_3 kann die Differenz der Mechanismen hinsichtlich dem Verhalten des Quellterms und der Konzentration aufgezeigt werden. Wie schon in Abschnitt 4.1 diskutiert wurde, ist der Zerfall von CH_4 eine der wichtigsten Reaktionen des reduzierten Mechanismus. Diese Sensitivität spiegelt sich in der Flammengeschwindigkeit wider, die der entscheidende Faktor zum Verhalten bzw. zur Positionierung der Flammenfront ist. Aus dem Konturverlauf der Abbildung wird ersichtlich, dass die Spezies CH_3 im Bereich des Drahtes in höheren Konzentrationen vorhanden ist, als GRI3.0 dies berechnet. Die Zwischenspezies CH_3 beschreibt einen sehr reaktiven Reaktanden (Radikal) mit endothermer Bildungsenthalpie ($h_{f,\text{CH}_3}^\circ = 2190 \text{ J/kg}$). Die Existenz von Radikalen in der Nähe von kalten Wänden ist sehr unwahrscheinlich, da diese in Rekombinationsreaktionen zu Spezies mit niedrigerer Enthalpie abreagieren. Der Konzentrationsverlauf, der durch den Mechanismus von Smooke vorgegeben ist, scheint aus physikalischen Gesichtspunkten in diesem Bereich unstimmtig zu sein.

Mit dieser Konfiguration wurden die in FASTEST implementierten Diffusionsmodelle in einem zweidimensionalen Testfalls angewandt und die Unterschiede aufgezeigt. Neben dem reduzierten Mechanismus wurde auch mit dem GRI3.0 gerechnet.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Auslegung von technischen Verbrennungsprozessen ist es hilfreich und notwendig, die Einzelheiten des Prozesses in ihren Grundlagen bzw. Grundzügen zu verstehen. Die Anwendung von Strömungssimulationen bietet neben den experimentellen Messungen eine weitere Möglichkeit, diese zu bewerten. Aufgrund der Komplexität von Verbrennungssystemen und den daraus resultierenden Anforderungen werden häufig vereinfachende Modelle zur Beschreibung verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine Modelle entwickelt, sondern numerische Methoden erweitert, um eine detaillierte Darstellung der Verbrennung mit Hilfe der Reaktionskinetik uneingeschränkt abzubilden. Diese Aufbereitung der Methodik bietet eine wichtige Grundlage um bspw. die oben erwähnte Verbrennungsmodelle hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und/oder Limitation bewerten zu können. Damit stellt die detaillierte Chemie neben möglichen experimentellen Messungen weitere Referenzlösungen bereit. Diese bietet im Vergleich zum Experiment den Vorteil, die Daten wesentlich hochaufgelöster in Bezug auf räumliche und zeitliche Skalen anzugeben. Es sind kaum Grenzen hinsichtlich der zu untersuchenden Reaktanden gegeben, wobei anders als beim Experiment nahezu jede Spezies untersucht werden kann. Ein weiterer Vorteil der detaillierten Beschreibung ist, dass im verwendeten Verbrennungs-CFD-Programmcodem FASTEST die Reaktionskinetik neben weiteren Verbrennungsmodellen zur Verfügung steht, wodurch auf die gleiche Numerik zurückgegriffen werden kann, wie zum Beispiel in [80]. Dadurch kann eine explizite Analyse der Modelle ermöglicht werden.

Herausfordernd bei der Behandlung der detaillierten Reaktionskinetik sind vor allem numerische Aspekte. Diese ergeben sich aus der Steifigkeit des aufgestellten Differentialgleichungssystems. Um sämtliche Spezies adäquat auflösen zu können, muss eine feine räumliche wie auch zeitliche Diskretisierung vorgenommen werden. Daraus wiederum ergeben sich hohe numerische Kosten, die auch auf eine rein explizite Zeitintegration zurückzuführen sind. Eine mögliche Strategie, dem entgegen zu wirken, ist die Verwendung eines semi-impliziten Verfahrens wie es im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand der Rosenbrock-Methode skizziert wurde.

Folgendes wurde in dieser Arbeit geleistet: Zunächst wurde die zugrunde liegende numerische Methodik hergeleitet und dargelegt. Dabei wurde der Fokus auf Zeitintegrationsverfahren gelegt, welche hinsichtlich ihrer Stabilitätseigenschaften entscheidend für die Behandlung der Reaktionskinetik sind. Für eine detaillierte Analyse verschiedener Methoden wurden zum einen ein generischer, mathematischer Fall betrachtet, zum anderen wurde ein fiktives chemisches System untersucht. Im ersten Fall existierte eine analytische Lösung des Systems, anhand derer herausgearbeitet werden konnte, dass explizite Verfahren bei steifen DGLs nachteilig sind. Dieses Erkenntnis wurde im Falle des chemi-

schen Systems bestätigt. Ferner konnte abgeleitet werden, dass sich die BDF-Methode des LSODE für die Lösung von solchen DGL besser eignet. Diese Vorarbeiten wurden für die Erarbeitung einer geeigneten Struktur zur Implementierung der Reaktionskinetik im CFD-Programmcode FASTEST verwendet, was einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt. Hierfür wurde ein entkoppeltes Verfahren der detaillierten Chemie und der Transportgleichungen der Strömung vorgestellt, die auf einer Subintegration der Reaktionskinetik beruht. Dabei wurden die Herausforderungen hinsichtlich der numerischen Kosten analysiert. Es wurden Möglichkeiten zur Reduktion aufgezeigt und konkret umgesetzt. Die Daten, die zur Berechnung der detaillierten Chemie benötigt werden, wurden anhand von geeigneten Einleseroutinen in FASTEST verfügbar gemacht. Diese bestehen aus der Bereitstellung des Reaktionsmechanismus, den thermodynamischen Daten sowie den molekülspezifischen Eigenschaften.

Im Zuge einer sich anschließenden Verifikation wurden unterschiedliche Aspekte sowohl von Eigenschaften der abgebildeten Physik als auch der numerischen Charakteristika getestet. Bei der Simulation laminarer Vormischflammen zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung zu Referenzlösungen, die mit CHEM1D generiert wurden. Zudem wurden Anforderungen in Bezug auf die räumliche Auflösung bei reaktionskinetischer Behandlung ermittelt. Ebenso konnte bei einem Vergleich von CHEMKIN II mit FASTEST die Leistungsfähigkeit des CDF-Codes bewertet werden. Hierzu wurde das Integrationsverfahren von CHEMKIN II mit FASTEST gekoppelt. Verglichen mit CHEMKIN II selbst zeigte sich in etwa eine Halbierung der Rechenkosten. Eine weitere Verringerung der Rechenzeit konnten durch die Verwendung von LSODE erzielt werden. Die Verifikation schließt mit der Anwendung der Rosenbrock Methoden anhand von eindimensionalen Vormischflammen. Es zeigte sich, dass diese Verfahren sowohl hinsichtlich der Genauigkeit als auch in Bezug auf die Rechenkosten den expliziten überlegen sind. Konkret bedeutet dies, dass kleinere Zellen bei gleichzeitig höherer Zeitschrittweite mit einer daraus resultierenden erhöhten Genauigkeit möglich sind.

Den Abschluss der Arbeit bilden konkrete Anwendungsfälle von Flammen. Hier wurde eine zweidimensionale Konfiguration einer Bunsen-Flamme gerechnet. Untersucht wurden Einflüsse der Gitterauflösung, die Berücksichtigung von Effekten nicht-adiabater Physik sowie Schadstoffbildung an kalten Wänden. Ein Vergleich zwischen FGM und DC wurde ebenfalls angestellt. Auffällig war ein Unterschied zwischen FGM und DC, der sich in der Flammenhöhe und im chemischen Zustand in der Nähe einer kalten Wand ergab. In einem weiteren Testfall, in dem das Flammenverlöschen an einer Wand simuliert wurde, konnten ebenfalls Unterschiede in der Methoden festgestellt werden. Diese zeigten sich im Wesentlichen in der Niedertemperaturchemie. Wie an diesem Testfall klar wurde, konnten anhand der DC Lösung Defizite des Modells aufgezeigt werden. Im Weiteren wurde die Wechselwirkung einer Flamme mit einem Wirbel untersucht. Bei diesem Testfall wurde auch eine hybride Parallelisierungsstrategie angewendet, die auf OPENMPI und OPENMP beruht. So lassen sich auch kleine Blöcke durch eine effiziente Kommunikation mit vielen CPUs parallelisieren. Bei der Simulation einer laminaren, draht-stabilisierten Vormischflamme wurde der Einfluss der Diffusionsbehandlung bewertet.

Abschließend sei eine folgende mögliche zukünftige Entwicklung skizziert. Neben einer Weiterentwicklung der Rosenbrock Methoden bieten sogenannte Embedded-DNS-

Verfahren, bei denen ein besonders relevanter räumlicher Bereich einer FGM-Simulation aufgelöst wird, vertiefte Erkenntnisse mit Hilfe der DC. Dabei können größere Gebiete unter den vereinfachenden Annahmen von Modellen und zu den entsprechend niedrigen Kosten simuliert werden. Deren Lösung stellt dann die Randbedingung eines hochaufgelösten, eingebetteten Gebiets dar, auf dem der Fokus der Untersuchung liegt und welches mit den Mitteln der DC simuliert wird.

Anhang A

Zusammenfassung verwendeter Reaktionsmechanismen

Die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsmechanismen für die Verbrennung von Methan-Luft Gemischen sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Der reduzierte C1-Mechanismus von Smooke ist in der modifizierten Form nach Somers in Tab. A.1 wiedergegeben [125, 126]. Die Bildung von Stickoxiden wird dabei nicht betrachtet, d.h. N_2 wird als inerte Spezies betrachtet und im Fall des Fick'schen Diffusionsmodells mit den gemittelten Diffusionskoeffizienten $D_{k\text{ mix}}$ anhand Gl. (2.38) über

$$y_{N_2} = 1 - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq N_2}}^{n_s} y_k \quad (\text{A.1})$$

bilanziert.

Elementarreaktionen	A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^{n+1}\text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	$2.0 \cdot 10^{14}$	0.0	70.34	(C _{SMO} 01)
$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	$1.8 \cdot 10^{10}$	1.0	36.95	(C _{SMO} 02)
$\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.17 \cdot 10^{09}$	1.3	15.18	(C _{SMO} 03)
$2 \text{ OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$6.0 \cdot 10^{08}$	1.3	0.0	(C _{SMO} 04)
$\text{H} + \text{O}_2 + (\text{M}_1) \rightleftharpoons \text{HO}_2 + (\text{M}_1)$	$2.3 \cdot 10^{18}$	-0.8	0.0	(C _{SMO} 05)
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ OH}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.0	4.2	(C _{SMO} 06)
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.0	2.93	(C _{SMO} 07)
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.0	4.19	(C _{SMO} 08)
$\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.51 \cdot 10^{07}$	1.3	-3.17	(C _{SMO} 09)
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$	$2.3 \cdot 10^{38}$	-7.0	478.8	(C _{SMO} 10)
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$2.2 \cdot 10^{04}$	3.0	36.63	(C _{SMO} 11)
$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.6 \cdot 10^{06}$	2.1	10.3	(C _{SMO} 12)
$\text{CH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$6.8 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{SMO} 13)
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.0	16.71	(C _{SMO} 14)
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	5.0	(C _{SMO} 15)
$\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	$4.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{SMO} 16)
$\text{HCO} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + (\text{M}_2)$	$1.6 \cdot 10^{14}$	0.0	61.55	(C _{SMO} 17)
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	$7.0 \cdot 10^{12}$	0.0	107.4	(C _{SMO} 18)
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{SMO} 19)

Elementarreaktionen	A_r $\left(\frac{\text{cm}^{3(n-1)}}{\text{mol}^{n+1}\text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
$\text{CH}_3\text{O} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + (\text{M}_2)$	$2.4 \cdot 10^{13}$	0.0	120.6	(C _{SMO} 20)
$2 \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	(C _{SMO} 21)
$\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{M}_2) \rightleftharpoons 2 \text{OH} + (\text{M}_2)$	$1.3 \cdot 10^{17}$	0.0	190.5	(C _{SMO} 22)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	7.54	(C _{SMO} 23)
$\text{OH} + \text{H} + (\text{M}_1) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + (\text{M}_1)$	$2.2 \cdot 10^{22}$	-2.0	0.0	(C _{SMO} 24)
$2 \text{H} + (\text{M}_1) \rightleftharpoons \text{H}_2 + (\text{M}_1)$	$1.8 \cdot 10^{18}$	-1.0	0.0	(C _{SMO} 25)

Tabelle A.1 C1-Reaktionsmechanismus für CH₄ mit 25 Elementarreaktionen, 15 Reaktionsspezies und N₂ als inerte Spezies [125, 97]. Die Stoßparameter sind in Gl. (A.2) gegeben.

Insgesamt werden zwei Stoßparameter für diesen Mechanismus verwendet.

$$\begin{aligned} \text{M}_1 &= 6.5 \text{CH}_4 + 6.5 \text{H}_2\text{O} + 1.5 \text{CO}_2 + 1 \text{H}_2 + 0.75 \text{CO} + 0.4 \text{N}_2 + 0.4 \text{O}_2 \\ \text{M}_2 &= 1 \text{N}_2 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Einen Mechanismus der auch die Bildung von Reaktanden mit zweiwertigen Kohlenwasserstoffen betrachten ist in Tab. A.2 gegeben [100].

Elementarreaktionen	A_r $\left(\frac{\text{cm}^{3(n-1)}}{\text{mol}^{n+1}\text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
$\text{O}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{OH} + \text{O}$	$2.0 \cdot 10^{14}$	0.0	70.3	(C _{Cchem} 01)
$\text{OH} + \text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$1.57 \cdot 10^{13}$	0.0	3.52	(C _{Cchem} 02)
$\text{H}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$	$5.06 \cdot 10^{04}$	2.67	26.3	(C _{Cchem} 03)
$\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	$2.22 \cdot 10^{04}$	2.67	18.29	(C _{Cchem} 04)
$\text{H}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.0 \cdot 10^{08}$	1.6	13.8	(C _{Cchem} 05)
$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	$4.31 \cdot 10^{08}$	1.6	76.46	(C _{Cchem} 06)
$2 \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.5 \cdot 10^{09}$	1.14	0.42	(C _{Cchem} 07)
$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \longrightarrow 2 \text{OH}$	$1.47 \cdot 10^{10}$	1.14	71.09	(C _{Cchem} 08)
$\text{O}_2 + \text{H} + (\text{M}_1) \longrightarrow \text{HO}_2 + (\text{M}_1)$	$2.3 \cdot 10^{18}$	-0.8	0.0	(C _{Cchem} 09)
$\text{HO}_2 + (\text{M}_1) \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H} + (\text{M}_1)$	$3.19 \cdot 10^{18}$	-0.8	195.39	(C _{Cchem} 10)
$\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons 2 \text{OH}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	0.0	4.2	(C _{Cchem} 11)
$\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.0	2.9	(C _{Cchem} 12)
$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{Cchem} 13)
$\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	7.2	(C _{Cchem} 14)
$\text{HO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$	$1.8 \cdot 10^{13}$	0.0	-1.7	(C _{Cchem} 15)
$2 \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \cdot 10^{11}$	0.0	-5.2	(C _{Cchem} 16)
$2 \text{OH} + (\text{M}_1) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{M}_1)$	$3.25 \cdot 10^{22}$	-2.0	0.0	(C _{Cchem} 17)
$\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{M}_1) \longrightarrow 2 \text{OH} + (\text{M}_1)$	$1.69 \cdot 10^{24}$	-2.0	202.29	(C _{Cchem} 18)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	15.0	(C _{Cchem} 19)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$5.4 \cdot 10^{12}$	0.0	4.2	(C _{Cchem} 20)
$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	0.0	134.75	(C _{Cchem} 21)
$2 \text{H} + (\text{M}_1) \rightleftharpoons \text{H}_2 + (\text{M}_1)$	$1.8 \cdot 10^{18}$	-1.0	0.0	(C _{Cchem} 22)
$\text{OH} + \text{H} + (\text{M}_1) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + (\text{M}_1)$	$2.2 \cdot 10^{22}$	-2.0	0.0	(C _{Cchem} 23)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^n + \text{T}_s} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.	
2 O+(M ₁)	\rightleftharpoons	O ₂ +(M ₁)	2.9·10 ¹⁷	−1.0	0.0	(C _{Cchem} 24)
CO+OH	\longrightarrow	CO ₂ +H	4.4·10 ⁰⁶	1.5	−3.1	(C _{Cchem} 25)
CO ₂ +H	\longrightarrow	CO+OH	4.96·10 ⁰⁸	1.5	89.76	(C _{Cchem} 26)
CH+O ₂	\rightleftharpoons	HCO+O	3.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{Cchem} 27)
CO ₂ +CH	\rightleftharpoons	HCO+CO	3.4·10 ¹²	0.0	2.9	(C _{Cchem} 28)
HCO+H	\rightleftharpoons	CO+H ₂	2.0·10 ¹⁴	0.0	0.0	(C _{Cchem} 29)
HCO+OH	\rightleftharpoons	CO+H ₂ O	1.0·10 ¹⁴	0.0	0.0	(C _{Cchem} 30)
HCO+O ₂	\rightleftharpoons	CO+HO ₂	3.0·10 ¹²	0.0	0.0	(C _{Cchem} 31)
HCO+(M ₁)	\longrightarrow	CO+H+(M ₁)	7.1·10 ¹⁴	0.0	70.3	(C _{Cchem} 32)
CO+H+(M ₁)	\longrightarrow	HCO+(M ₁)	1.14·10 ¹⁵	0.0	9.97	(C _{Cchem} 33)
CH ₂ +H	\longrightarrow	CH+H ₂	8.4·10 ⁰⁹	1.5	1.4	(C _{Cchem} 34)
CH+H ₂	\longrightarrow	CH ₂ +H	5.83·10 ⁰⁹	1.5	13.08	(C _{Cchem} 35)
CH ₂ +O	\rightleftharpoons	CO+2 H	8.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{Cchem} 36)
CH ₂ +O ₂	\rightleftharpoons	CO+OH+H	6.5·10 ¹²	0.0	6.3	(C _{Cchem} 37)
CH ₂ +O ₂	\rightleftharpoons	CO ₂ +2 H	6.5·10 ¹²	0.0	6.3	(C _{Cchem} 38)
CH ₂ O+H	\rightleftharpoons	HCO+H ₂	2.5·10 ¹³	0.0	16.7	(C _{Cchem} 39)
CH ₂ O+O	\rightleftharpoons	HCO+OH	3.5·10 ¹³	0.0	14.6	(C _{Cchem} 40)
CH ₂ O+OH	\rightleftharpoons	HCO+H ₂ O	3.0·10 ¹³	0.0	5.0	(C _{Cchem} 41)
CH ₂ O+(M ₁)	\rightleftharpoons	HCO+H+(M ₁)	1.4·10 ¹⁷	0.0	320.0	(C _{Cchem} 42)
CH ₃ +H	\longrightarrow	CH ₂ +H ₂	1.8·10 ¹⁴	0.0	63.0	(C _{Cchem} 43)
CH ₂ +H ₂	\longrightarrow	CH ₃ +H	3.68·10 ¹³	0.0	44.3	(C _{Cchem} 44)
CH ₃ +H	\rightleftharpoons	CH ₄	2.11·10 ¹⁴	0.0	0.0	(C _{Cchem} 45)
		LOW	6.26·10 ²³	−1.8	0.0	
		TROE	0.423 2370.0	0.0	0.0	
CH ₃ +O	\rightleftharpoons	CH ₂ O+H	7.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{Cchem} 46)
2 CH ₃	\rightleftharpoons	C ₂ H ₆	3.61·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{Cchem} 47)
		LOW	1.27·10 ⁴¹	−7.0	11.56	
		TROE	0.38 1180.0	73.0	0.0	
CH ₃ +O ₂	\rightleftharpoons	CH ₂ O+OH	3.4·10 ¹¹	0.0	37.4	(C _{Cchem} 48)
CH ₃ +H ₂	\longrightarrow	CH ₄ +H	8.39·10 ⁰²	3.0	34.56	(C _{Cchem} 49)
CH ₄ +H	\longrightarrow	CH ₃ +H ₂	2.2·10 ⁰⁴	3.0	36.6	(C _{Cchem} 50)
CH ₄ +O	\rightleftharpoons	CH ₃ +OH	1.2·10 ⁰⁷	2.1	31.9	(C _{Cchem} 51)
CH ₃ +H ₂ O	\longrightarrow	CH ₄ +OH	2.63·10 ⁰⁵	2.1	70.92	(C _{Cchem} 52)
CH ₄ +OH	\longrightarrow	CH ₃ +H ₂ O	1.6·10 ⁰⁶	2.1	103.0	(C _{Cchem} 53)
C ₂ H+H ₂	\longrightarrow	C ₂ H ₂ +H	1.1·10 ¹³	0.0	12.0	(C _{Cchem} 54)
C ₂ H ₂ +H	\longrightarrow	C ₂ H+H ₂	5.27·10 ¹³	0.0	119.95	(C _{Cchem} 55)
C ₂ H+O ₂	\rightleftharpoons	HCCO+O	5.0·10 ¹³	0.0	6.3	(C _{Cchem} 56)
HCCO+H	\longrightarrow	CH ₂ +CO	3.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{Cchem} 57)
CH ₂ +CO	\longrightarrow	HCCO+H	2.36·10 ¹²	0.0	−29.39	(C _{Cchem} 58)
HCCO+O	\rightleftharpoons	2 CO+H	1.0·10 ¹⁴	0.0	0.0	(C _{Cchem} 59)
C ₂ H ₂ +O	\rightleftharpoons	CH ₂ +CO	4.1·10 ⁰⁸	1.5	7.1	(C _{Cchem} 60)
C ₂ H ₂ +O	\rightleftharpoons	HCCO+H	4.3·10 ¹⁴	0.0	50.7	(C _{Cchem} 61)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^n+1\text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}$		$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	29.3	(C _{Cchem} 62)
$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}$		$9.0 \cdot 10^{12}$	0.0	-15.98	(C _{Cchem} 63)
$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{Cchem} 64)
$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2+\text{HO}_2$		$5.4 \cdot 10^{11}$	0.0	0.0	(C _{Cchem} 65)
$\text{C}_2\text{H}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2+\text{H}$		$2.0 \cdot 10^{14}$	0.0	166.29	(C _{Cchem} 66)
	LOW	$1.19 \cdot 10^{42}$	-7.5	190.4	
	TROE	0.35 0.0	0.0	0.0	
$\text{C}_2\text{H}_2+\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3$		$1.05 \cdot 10^{14}$	0.0	3.39	(C _{Cchem} 67)
	LOW	$1.19 \cdot 10^{42}$	-7.5	190.4	
	TROE	0.35 0.0	0.0	0.0	
$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$		$1.5 \cdot 10^{14}$	0.0	42.7	(C _{Cchem} 68)
$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$		$9.61 \cdot 10^{12}$	0.0	32.64	(C _{Cchem} 69)
$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3+\text{CO}+\text{H}$		$1.6 \cdot 10^{09}$	1.2	3.1	(C _{Cchem} 70)
$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	12.6	(C _{Cchem} 71)
$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}$		$8.28 \cdot 10^{12}$	0.0	65.2	(C _{Cchem} 72)
$\text{C}_2\text{H}_4+(\text{M}_1) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2+(\text{M}_1)$		$2.5 \cdot 10^{17}$	0.0	319.8	(C _{Cchem} 73)
$\text{C}_2\text{H}_5+\text{H} \longrightarrow 2\text{CH}_3$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{Cchem} 74)
$2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5+\text{H}$		$3.55 \cdot 10^{12}$	0.0	49.68	(C _{Cchem} 75)
$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4+\text{HO}_2$		$2.0 \cdot 10^{12}$	0.0	20.9	(C _{Cchem} 76)
$\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$		$2.0 \cdot 10^{13}$	0.0	166.0	(C _{Cchem} 77)
	LOW	$1.0 \cdot 10^{17}$	0.0	130.0	
	TROE	0.0 422.8	0.0	73.4	
$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5$		$3.19 \cdot 10^{13}$	0.0	12.61	(C _{Cchem} 78)
	LOW	$1.0 \cdot 10^{17}$	0.0	130.0	
	TROE	0.0 422.8	0.0	73.4	
$\text{C}_2\text{H}_6+\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2$		$5.4 \cdot 10^{02}$	3.5	21.8	(C _{Cchem} 79)
$\text{C}_2\text{H}_6+\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5+\text{OH}$		$3.0 \cdot 10^{07}$	2.0	21.4	(C _{Cchem} 80)
$\text{C}_2\text{H}_6+\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}$		$6.3 \cdot 10^{06}$	2.0	2.7	(C _{Cchem} 81)
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{Cchem} 82)
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$		$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	30.1	(C _{Cchem} 83)
$\text{CH}_2\text{OH}+(\text{M}_1) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}+\text{H}+(\text{M}_1)$		$1.0 \cdot 10^{14}$	0.0	105.1	(C _{Cchem} 84)

Tabelle A.2 C2-Reaktionsmechanismus für CH₄ mit 84 Elementarreaktionen und 24 Reaktionsspezies [100]. Der Stoßparameter M₁ ist identisch mit Gl. (A.2).

In diesem Mechanismus werden für die Blending-Funktionen F_i der druckabhängigen Reaktionskonstanten eine vereinfachte Form von Gl. (2.68) verwendet.

$$\log_{10} F_i = \left(1 + \left[\frac{\log_{10} p_{ri}}{\eta_2} \right]^2 \right)^{-1} \log_{10} F_{\text{cent}} \quad (2.68a)$$

Die Funktion F_{cent} wird abweichend zu Gl. (2.69d) für die Reaktionen (C_{Cchem} 77) und

(C_{Cchem} 78) wie folgt berechnet:

$$F_{\text{cent}} = (1 - \alpha_{\text{Fi}}) \exp\left(-\frac{T}{T_i^{***}}\right) + \alpha_{\text{Fi}} \exp\left(-\frac{T}{T_i^*}\right) + \alpha_{\text{Fi}}^{**} \exp\left(-\frac{T_i^{**}}{T}\right). \quad (2.69\text{e})$$

Die Variable $\alpha_{\text{Fi}}^{**} = 0.411$ und kann im Kontext der Nomenklatur des Reaktionsmechanismus für den chemischen Löser in FASTEST als fünfter "TROE"-Parameter angegeben werden.

Eine detaillierte Beschreibung der Verbrennung von Methan mit Luft bildet der GRI3.0 Mechanismus. Dieser umfasst 325 Elementarreaktionen mit 52 Reaktanden, wobei Ar als inert betrachtet wird und als Stoßpartner genutzt wird [124]. Es wird auch die Bildung von dreiwertigen Kohlenwasserstoffen, wie Propyl-Radikalen und Propan, berücksichtigt, die durch die 13 Elementarreaktionen (C_{GRI} 312) bis (C_{GRI} 325) beschrieben werden. Außerdem wird der Stickstoff nicht mehr als inert aufgefasst, d.h. die Bildung von Stickoxiden und auch Verbindung mit Kohlenstoff werden im Mechanismus berücksichtigt.

Elementarreaktionen	A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^{n+1}\text{s}}\right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
2 O+(M ₁) \rightleftharpoons O ₂ +(M ₁)	1.2·10 ¹⁷	-1.0	0.0	(C _{GRI} 01)
O+H+(M ₂) \rightleftharpoons OH+(M ₂)	5.0·10 ¹⁷	-1.0	0.0	(C _{GRI} 02)
O+H ₂ \rightleftharpoons H+OH	3.87·10 ⁰⁴	2.7	26.21	(C _{GRI} 03)
O+HO ₂ \rightleftharpoons OH+O ₂	2.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 04)
O+H ₂ O ₂ \rightleftharpoons OH+HO ₂	9.63·10 ⁰⁶	2.0	16.75	(C _{GRI} 05)
O+CH \rightleftharpoons H+CO	5.7·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 06)
O+CH ₂ \rightleftharpoons H+HCO	8.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 07)
O+CH ₂ (S) \rightleftharpoons H ₂ +CO	1.5·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 08)
O+CH ₂ (S) \rightleftharpoons H+HCO	1.5·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 09)
O+CH ₃ \rightleftharpoons H+CH ₂ O	5.06·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 10)
O+CH ₄ \rightleftharpoons OH+CH ₃	1.02·10 ⁰⁹	1.5	36.01	(C _{GRI} 11)
O+CO+(M ₃) \rightleftharpoons CO ₂ +(M ₃)	1.8·10 ¹⁰	0.0	9.99	(C _{GRI} 12)
LOW	6.02·10 ¹⁴	0.0	12.56	
O+HCO \rightleftharpoons OH+CO	3.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 13)
O+HCO \rightleftharpoons H+CO ₂	3.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 14)
O+CH ₂ O \rightleftharpoons OH+HCO	3.9·10 ¹³	0.0	14.82	(C _{GRI} 15)
O+CH ₂ OH \rightleftharpoons OH+CH ₂ O	1.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 16)
O+CH ₃ O \rightleftharpoons OH+CH ₂ O	1.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 17)
O+CH ₃ OH \rightleftharpoons OH+CH ₂ OH	3.88·10 ⁰⁵	2.5	12.98	(C _{GRI} 18)
O+CH ₃ OH \rightleftharpoons OH+CH ₃ O	1.3·10 ⁰⁵	2.5	20.93	(C _{GRI} 19)
O+C ₂ H \rightleftharpoons CH+CO	5.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 20)
O+C ₂ H ₂ \rightleftharpoons H+HCCO	1.35·10 ⁰⁷	2.0	7.95	(C _{GRI} 21)
O+C ₂ H ₂ \rightleftharpoons OH+C ₂ H	4.6·10 ¹⁹	-1.41	121.21	(C _{GRI} 22)
O+C ₂ H ₂ \rightleftharpoons CO+CH ₂	6.94·10 ⁰⁶	2.0	7.95	(C _{GRI} 23)
O+C ₂ H ₃ \rightleftharpoons H+CH ₂ CO	3.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 24)
O+C ₂ H ₄ \rightleftharpoons CH ₃ +HCO	1.25·10 ⁰⁷	1.83	0.92	(C _{GRI} 25)
O+C ₂ H ₅ \rightleftharpoons CH ₃ +CH ₂ O	2.24·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 26)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^n \cdot \text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5$		$8.98 \cdot 10^{07}$	1.92	23.82	(C _{GRI} 27)
$\text{O} + \text{HCCO} \rightleftharpoons \text{H} + 2 \text{CO}$		$1.0 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 28)
$\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HCCO}$		$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	33.49	(C _{GRI} 29)
$\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}_2$		$1.75 \cdot 10^{12}$	0.0	5.65	(C _{GRI} 30)
$\text{O}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{O} + \text{CO}_2$		$2.5 \cdot 10^{12}$	0.0	200.13	(C _{GRI} 31)
$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{HCO}$		$1.0 \cdot 10^{14}$	0.0	167.47	(C _{GRI} 32)
$\text{H} + \text{O}_2 + (\text{M}_4) \rightleftharpoons \text{HO}_2 + (\text{M}_4)$		$2.8 \cdot 10^{18}$	-0.86	0.0	(C _{GRI} 33)
$\text{H} + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{O}_2$		$2.08 \cdot 10^{19}$	-1.24	0.0	(C _{GRI} 34)
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$1.13 \cdot 10^{19}$	-0.76	0.0	(C _{GRI} 35)
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{N}_2$		$2.6 \cdot 10^{19}$	-1.24	0.0	(C _{GRI} 36)
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{AR} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{AR}$		$7.0 \cdot 10^{17}$	-0.8	0.0	(C _{GRI} 37)
$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$		$2.65 \cdot 10^{16}$	-0.67	71.35	(C _{GRI} 38)
$2 \text{H} + (\text{M}_5) \rightleftharpoons \text{H}_2 + (\text{M}_5)$		$10.0 \cdot 10^{17}$	-1.0	0.0	(C _{GRI} 39)
$2 \text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2$		$9.0 \cdot 10^{16}$	-0.6	0.0	(C _{GRI} 40)
$2 \text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$6.0 \cdot 10^{19}$	-1.25	0.0	(C _{GRI} 41)
$2 \text{H} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$		$5.5 \cdot 10^{20}$	-2.0	0.0	(C _{GRI} 42)
$\text{H} + \text{OH} + (\text{M}_6) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + (\text{M}_6)$		$2.2 \cdot 10^{22}$	-2.0	0.0	(C _{GRI} 43)
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$		$3.97 \cdot 10^{12}$	0.0	2.81	(C _{GRI} 44)
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2$		$4.48 \cdot 10^{13}$	0.0	4.47	(C _{GRI} 45)
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{OH}$		$8.4 \cdot 10^{13}$	0.0	2.66	(C _{GRI} 46)
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2$		$1.21 \cdot 10^{07}$	2.0	21.77	(C _{GRI} 47)
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$		$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	15.07	(C _{GRI} 48)
$\text{H} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2$		$1.65 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 49)
$\text{H} + \text{CH}_2 + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{CH}_3 + (\text{M}_2)$		$6.0 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 50)
	LOW TROE	$1.04 \cdot 10^{26}$ 0.562 91.0	-2.76 5836.0	6.7 8552.0	
$\text{H} + \text{CH}_2(\text{S}) \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 51)
$\text{H} + \text{CH}_3 + (\text{M}_7) \rightleftharpoons \text{CH}_4 + (\text{M}_7)$		$1.39 \cdot 10^{16}$	-0.53	2.24	(C _{GRI} 52)
	LOW TROE	$2.62 \cdot 10^{33}$ 0.783 74.0	-4.76 2941.0	10.22 6964.0	
$\text{H} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$		$6.6 \cdot 10^{08}$	1.62	45.39	(C _{GRI} 53)
$\text{H} + \text{HCO} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + (\text{M}_2)$		$1.09 \cdot 10^{12}$	0.48	-1.09	(C _{GRI} 54)
	LOW TROE	$2.47 \cdot 10^{24}$ 0.782 271.0	-2.57 2755.0	1.78 6570.0	
$\text{H} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$		$7.34 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 55)
$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} + (\text{M}_8) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + (\text{M}_8)$		$5.4 \cdot 10^{11}$	0.45	15.07	(C _{GRI} 56)
	LOW TROE	$1.27 \cdot 10^{32}$ 0.719 103.0	-4.82 1291.0	27.34 4160.0	
$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} + (\text{M}_8) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + (\text{M}_8)$		$5.4 \cdot 10^{11}$	0.45	10.89	(C _{GRI} 57)
	LOW TROE	$2.2 \cdot 10^{30}$ 0.758 94.0	-4.8 1555.0	23.28 4200.0	
$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$		$5.74 \cdot 10^{07}$	1.9	11.48	(C _{GRI} 58)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^n \cdot \text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
H+CH ₂ OH+(M ₈)	\rightleftharpoons CH ₃ OH+(M ₈)	1.06·10 ¹²	0.5	0.36	(C _{GRI} 59)
	LOW	4.36·10 ³¹	-4.65	21.27	
	TROE	0.6 100.0	*****	*****	
H+CH ₂ OH	\rightleftharpoons H ₂ +CH ₂ O	2.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 60)
H+CH ₂ OH	\rightleftharpoons OH+CH ₃	1.65·10 ¹¹	0.65	-1.19	(C _{GRI} 61)
H+CH ₂ OH	\rightleftharpoons CH ₂ (S)+H ₂ O	3.28·10 ¹³	-0.09	2.55	(C _{GRI} 62)
H+CH ₃ O+(M ₈)	\rightleftharpoons CH ₃ OH+(M ₈)	2.43·10 ¹²	0.52	0.21	(C _{GRI} 63)
	LOW	4.66·10 ⁴¹	-7.44	58.95	
	TROE	0.7 100.0	*****	*****	
H+CH ₃ O	\rightleftharpoons H+CH ₂ OH	4.15·10 ⁰⁷	1.63	8.06	(C _{GRI} 64)
H+CH ₃ O	\rightleftharpoons H ₂ +CH ₂ O	2.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 65)
H+CH ₃ O	\rightleftharpoons OH+CH ₃	1.5·10 ¹²	0.5	-0.46	(C _{GRI} 66)
H+CH ₃ O	\rightleftharpoons CH ₂ (S)+H ₂ O	2.62·10 ¹⁴	-0.23	4.48	(C _{GRI} 67)
H+CH ₃ OH	\rightleftharpoons CH ₂ OH+H ₂	1.7·10 ⁰⁷	2.1	20.39	(C _{GRI} 68)
H+CH ₃ OH	\rightleftharpoons CH ₃ O+H ₂	4.2·10 ⁰⁶	2.1	20.39	(C _{GRI} 69)
H+C ₂ H+(M ₂)	\rightleftharpoons C ₂ H ₂ +(M ₂)	1.0·10 ¹⁷	-1.0	0.0	(C _{GRI} 70)
	LOW	3.75·10 ³³	-4.8	7.95	
	TROE	0.646 132.0	1315.0	5566.0	
H+C ₂ H ₂ +(M ₂)	\rightleftharpoons C ₂ H ₃ +(M ₂)	5.6·10 ¹²	0.0	10.05	(C _{GRI} 71)
	LOW	3.8·10 ⁴⁰	-7.27	30.23	
	TROE	0.751 98.5	1302.0	4167.0	
H+C ₂ H ₃ +(M ₂)	\rightleftharpoons C ₂ H ₄ +(M ₂)	6.08·10 ¹²	0.27	1.17	(C _{GRI} 72)
	LOW	1.4·10 ³⁰	-3.86	13.9	
	TROE	0.782 207.5	2663.0	6095.0	
H+C ₂ H ₃	\rightleftharpoons H ₂ +C ₂ H ₂	3.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 73)
H+C ₂ H ₄ +(M ₂)	\rightleftharpoons C ₂ H ₅ +(M ₂)	5.4·10 ¹¹	0.45	7.62	(C _{GRI} 74)
	LOW	6.0·10 ⁴¹	-7.62	29.18	
	TROE	0.975 210.0	984.0	4374.0	
H+C ₂ H ₄	\rightleftharpoons C ₂ H ₃ +H ₂	1.33·10 ⁰⁶	2.53	51.25	(C _{GRI} 75)
H+C ₂ H ₅ +(M ₂)	\rightleftharpoons C ₂ H ₆ +(M ₂)	5.21·10 ¹⁷	-0.99	6.62	(C _{GRI} 76)
	LOW	1.99·10 ⁴¹	-7.08	27.99	
	TROE	0.842 125.0	2219.0	6882.0	
H+C ₂ H ₅	\rightleftharpoons H ₂ +C ₂ H ₄	2.0·10 ¹²	0.0	0.0	(C _{GRI} 77)
H+C ₂ H ₆	\rightleftharpoons C ₂ H ₅ +H ₂	1.15·10 ⁰⁸	1.9	31.53	(C _{GRI} 78)
H+HCCO	\rightleftharpoons CH ₂ (S)+CO	1.0·10 ¹⁴	0.0	0.0	(C _{GRI} 79)
H+CH ₂ CO	\rightleftharpoons HCCO+H ₂	5.0·10 ¹³	0.0	33.49	(C _{GRI} 80)
H+CH ₂ CO	\rightleftharpoons CH ₃ +CO	1.13·10 ¹³	0.0	14.35	(C _{GRI} 81)
H+HCCOH	\rightleftharpoons H+CH ₂ CO	1.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 82)
H ₂ +CO+(M ₂)	\rightleftharpoons CH ₂ O+(M ₂)	4.3·10 ⁰⁷	1.5	333.27	(C _{GRI} 83)
	LOW	5.07·10 ²⁷	-3.42	353.16	
	TROE	0.932 197.0	1540.0	*****	
OH+H ₂	\rightleftharpoons H+H ₂ O	2.16·10 ⁰⁸	1.51	14.36	(C _{GRI} 84)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^n \cdot \text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
2 OH+(M ₂) \rightleftharpoons H ₂ O ₂ +(M ₂)	LOW	7.4·10 ¹³	-0.37	0.0	(C _{GRI} 85)
	TROE	2.3·10 ¹⁸	-0.9	-7.12	
		0.735 94.0	1756.0	5182.0	
2 OH \rightleftharpoons O+H ₂ O		3.57·10 ⁰⁴	2.4	-8.83	(C _{GRI} 86)
OH+HO ₂ \rightleftharpoons O ₂ +H ₂ O		1.45·10 ¹³	0.0	-2.09	(C _{GRI} 87)
OH+H ₂ O ₂ \rightleftharpoons HO ₂ +H ₂ O		2.0·10 ¹²	0.0	1.79	(C _{GRI} 88)
OH+H ₂ O ₂ \rightleftharpoons HO ₂ +H ₂ O		1.7·10 ¹⁸	0.0	123.13	(C _{GRI} 89)
OH+C \rightleftharpoons H+CO		5.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 90)
OH+CH \rightleftharpoons H+HCO		3.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 91)
OH+CH ₂ \rightleftharpoons H+CH ₂ O		2.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 92)
OH+CH ₂ \rightleftharpoons CH+H ₂ O		1.13·10 ⁰⁷	2.0	12.56	(C _{GRI} 93)
OH+CH ₂ (S) \rightleftharpoons H+CH ₂ O		3.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 94)
OH+CH ₃ +(M ₈) \rightleftharpoons CH ₃ OH+(M ₈)	LOW	2.79·10 ¹⁸	-1.43	5.57	(C _{GRI} 95)
	TROE	4.0·10 ³⁶	-5.92	13.15	
		0.412 195.0	5900.0	6394.0	
OH+CH ₃ \rightleftharpoons CH ₂ +H ₂ O		5.6·10 ⁰⁷	1.6	22.69	(C _{GRI} 96)
OH+CH ₃ \rightleftharpoons CH ₂ (S)+H ₂ O		6.44·10 ¹⁷	-1.34	5.93	(C _{GRI} 97)
OH+CH ₄ \rightleftharpoons CH ₃ +H ₂ O		1.0·10 ⁰⁸	1.6	13.06	(C _{GRI} 98)
OH+CO \rightleftharpoons H+CO ₂		4.76·10 ⁰⁷	1.23	0.29	(C _{GRI} 99)
OH+HCO \rightleftharpoons H ₂ O+CO		5.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 100)
OH+CH ₂ O \rightleftharpoons HCO+H ₂ O		3.43·10 ⁰⁹	1.18	-1.87	(C _{GRI} 101)
OH+CH ₂ OH \rightleftharpoons H ₂ O+CH ₂ O		5.0·10 ¹²	0.0	0.0	(C _{GRI} 102)
OH+CH ₃ O \rightleftharpoons H ₂ O+CH ₂ O		5.0·10 ¹²	0.0	0.0	(C _{GRI} 103)
OH+CH ₃ OH \rightleftharpoons CH ₂ OH+H ₂ O		1.44·10 ⁰⁶	2.0	-3.52	(C _{GRI} 104)
OH+CH ₃ OH \rightleftharpoons CH ₃ O+H ₂ O		6.3·10 ⁰⁶	2.0	6.28	(C _{GRI} 105)
OH+C ₂ H \rightleftharpoons H+HCCO		2.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 106)
OH+C ₂ H ₂ \rightleftharpoons H+CH ₂ CO		0.0·10 ⁰⁰	4.5	-4.19	(C _{GRI} 107)
OH+C ₂ H ₂ \rightleftharpoons H+HCCOH		5.04·10 ⁰⁵	2.3	56.52	(C _{GRI} 108)
OH+C ₂ H ₂ \rightleftharpoons C ₂ H+H ₂ O		3.37·10 ⁰⁷	2.0	58.62	(C _{GRI} 109)
OH+C ₂ H ₂ \rightleftharpoons CH ₃ +CO		0.0·10 ⁰⁰	4.0	-8.37	(C _{GRI} 110)
OH+C ₂ H ₃ \rightleftharpoons H ₂ O+C ₂ H ₂		5.0·10 ¹²	0.0	0.0	(C _{GRI} 111)
OH+C ₂ H ₄ \rightleftharpoons C ₂ H ₃ +H ₂ O		3.6·10 ⁰⁶	2.0	10.47	(C _{GRI} 112)
OH+C ₂ H ₆ \rightleftharpoons C ₂ H ₅ +H ₂ O		3.54·10 ⁰⁶	2.12	3.64	(C _{GRI} 113)
OH+CH ₂ CO \rightleftharpoons HCCO+H ₂ O		7.5·10 ¹²	0.0	8.37	(C _{GRI} 114)
2 HO ₂ \rightleftharpoons O ₂ +H ₂ O ₂		1.3·10 ¹¹	0.0	-6.82	(C _{GRI} 115)
2 HO ₂ \rightleftharpoons O ₂ +H ₂ O ₂		4.2·10 ¹⁴	0.0	50.24	(C _{GRI} 116)
HO ₂ +CH ₂ \rightleftharpoons OH+CH ₂ O		2.0·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 117)
HO ₂ +CH ₃ \rightleftharpoons O ₂ +CH ₄		10.0·10 ¹¹	0.0	0.0	(C _{GRI} 118)
HO ₂ +CH ₃ \rightleftharpoons OH+CH ₃ O		3.78·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 119)
HO ₂ +CO \rightleftharpoons OH+CO ₂		1.5·10 ¹⁴	0.0	98.81	(C _{GRI} 120)
HO ₂ +CH ₂ O \rightleftharpoons HCO+H ₂ O ₂		5.6·10 ⁰⁶	2.0	50.24	(C _{GRI} 121)
C+O ₂ \rightleftharpoons O+CO		5.8·10 ¹³	0.0	2.41	(C _{GRI} 122)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^{3(n-1)}}{\text{mol}^n \cdot \text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
$\text{C} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}$		$5.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 123)
$\text{C} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$		$5.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 124)
$\text{CH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{HCO}$		$6.71 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 125)
$\text{CH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_2$		$1.08 \cdot 10^{14}$	0.0	13.02	(C _{GRI} 126)
$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$		$5.71 \cdot 10^{12}$	0.0	-3.16	(C _{GRI} 127)
$\text{CH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$		$4.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 128)
$\text{CH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_3$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 129)
$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$		$6.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 130)
$\text{CH} + \text{CO} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{HCCO} + (\text{M}_2)$	LOW TROE	$5.0 \cdot 10^{13}$ $2.69 \cdot 10^{28}$ 0.576 237.0	0.0 -3.74 1652.0	0.0 8.11 5069.0	(C _{GRI} 131)
$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CO}$		$1.9 \cdot 10^{14}$	0.0	66.12	(C _{GRI} 132)
$\text{CH} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_2\text{CO}$		$9.46 \cdot 10^{13}$	0.0	-2.16	(C _{GRI} 133)
$\text{CH} + \text{HCCO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2$		$5.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 134)
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{CO}$		$5.0 \cdot 10^{12}$	0.0	6.28	(C _{GRI} 135)
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_3$		$5.0 \cdot 10^{05}$	2.0	30.27	(C _{GRI} 136)
$2 \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$		$1.6 \cdot 10^{15}$	0.0	50.01	(C _{GRI} 137)
$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$		$4.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 138)
$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons 2 \text{CH}_3$		$2.46 \cdot 10^{06}$	2.0	34.63	(C _{GRI} 139)
$\text{CH}_2 + \text{CO} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + (\text{M}_2)$	LOW TROE	$8.1 \cdot 10^{11}$ $2.69 \cdot 10^{33}$ 0.591 275.0	0.5 -5.11 1226.0	18.88 29.71 5185.0	(C _{GRI} 140)
$\text{CH}_2 + \text{HCCO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 141)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{N}_2$		$1.5 \cdot 10^{13}$	0.0	2.51	(C _{GRI} 142)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{AR} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{AR}$		$9.0 \cdot 10^{12}$	0.0	2.51	(C _{GRI} 143)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{CO}$		$2.8 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 144)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$		$1.2 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 145)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$		$7.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 146)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O} + (\text{M}_8) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + (\text{M}_8)$	LOW TROE	$4.82 \cdot 10^{17}$ $1.88 \cdot 10^{38}$ 0.603 208.0	-1.16 -6.36 3922.0	4.79 21.1 *****	(C _{GRI} 147)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 148)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$		$1.2 \cdot 10^{13}$	0.0	-2.39	(C _{GRI} 149)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{CH}_4 \rightleftharpoons 2 \text{CH}_3$		$1.6 \cdot 10^{13}$	0.0	-2.39	(C _{GRI} 150)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$		$9.0 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 151)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}_2$		$7.0 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 152)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$		$1.4 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 153)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$		$4.0 \cdot 10^{13}$	0.0	-2.3	(C _{GRI} 154)
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{CH}_3\text{O}$		$3.56 \cdot 10^{13}$	0.0	127.61	(C _{GRI} 155)
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$		$2.31 \cdot 10^{12}$	0.0	85.06	(C _{GRI} 156)
$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CH}_4$		$2.45 \cdot 10^{04}$	2.47	21.69	(C _{GRI} 157)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^{3(n-1)}}{\text{mol}^n \cdot \text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
$2 \text{CH}_3 + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + (\text{M}_2)$	LOW	$6.77 \cdot 10^{16}$	-1.18	2.74	(C _{GRI} 158)
	TROE	$3.4 \cdot 10^{41}$	-7.03	11.56	
		0.619 73.2	1180.0	9999.0	
$2 \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$		$6.84 \cdot 10^{12}$	0.1	44.38	(C _{GRI} 159)
$\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$		$2.65 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 160)
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_4$		$3.32 \cdot 10^{03}$	2.81	24.53	(C _{GRI} 161)
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$		$3.0 \cdot 10^{07}$	1.5	41.62	(C _{GRI} 162)
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$		$1.0 \cdot 10^{07}$	1.5	41.62	(C _{GRI} 163)
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$		$2.27 \cdot 10^{05}$	2.0	38.52	(C _{GRI} 164)
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$		$6.14 \cdot 10^{06}$	1.74	43.75	(C _{GRI} 165)
$\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$		$1.5 \cdot 10^{18}$	-1.0	71.18	(C _{GRI} 166)
$\text{HCO} + (\text{M}_9) \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + (\text{M}_9)$		$1.87 \cdot 10^{17}$	-1.0	71.18	(C _{GRI} 167)
$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$		$1.35 \cdot 10^{13}$	0.0	1.67	(C _{GRI} 168)
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$		$1.8 \cdot 10^{13}$	0.0	3.77	(C _{GRI} 169)
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$		$0.0 \cdot 10^{00}$	7.6	-14.78	(C _{GRI} 170)
$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CO}$		$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	-3.16	(C _{GRI} 171)
$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$		$5.68 \cdot 10^{10}$	0.9	8.34	(C _{GRI} 172)
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_2\text{O}$		$4.58 \cdot 10^{16}$	-1.39	4.25	(C _{GRI} 173)
$\text{C}_2\text{H}_4 + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + (\text{M}_2)$	LOW	$8.0 \cdot 10^{12}$	0.44	363.29	(C _{GRI} 174)
	TROE	$1.58 \cdot 10^{51}$	-9.3	409.47	
		0.735 180.0	1035.0	5417.0	
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$		$8.4 \cdot 10^{11}$	0.0	16.22	(C _{GRI} 175)
$\text{HCCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + 2 \text{CO}$		$3.2 \cdot 10^{12}$	0.0	3.58	(C _{GRI} 176)
$2 \text{HCCO} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_2$		$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 177)
$\text{N} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}$		$2.7 \cdot 10^{13}$	0.0	1.49	(C _{GRI} 178)
$\text{N} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$		$9.0 \cdot 10^{09}$	1.0	27.21	(C _{GRI} 179)
$\text{N} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$		$3.36 \cdot 10^{13}$	0.0	1.61	(C _{GRI} 180)
$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$		$1.4 \cdot 10^{12}$	0.0	45.26	(C _{GRI} 181)
$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons 2 \text{NO}$		$2.9 \cdot 10^{13}$	0.0	96.93	(C _{GRI} 182)
$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$		$3.87 \cdot 10^{14}$	0.0	79.05	(C _{GRI} 183)
$\text{N}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{HO}_2$		$2.0 \cdot 10^{12}$	0.0	88.17	(C _{GRI} 184)
$\text{N}_2\text{O} + (\text{M}\cdot) \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O} + (\text{M}\cdot)$	LOW	$7.91 \cdot 10^{10}$	0.0	234.55	(C _{GRI} 185)
		$6.37 \cdot 10^{14}$	0.0	237.14	
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$		$2.11 \cdot 10^{12}$	0.0	-2.01	(C _{GRI} 186)
$\text{NO} + \text{O} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{NO}_2 + (\text{M}_2)$		$1.06 \cdot 10^{20}$	-1.41	0.0	(C _{GRI} 187)
$\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$		$3.9 \cdot 10^{12}$	0.0	-1.0	(C _{GRI} 188)
$\text{NO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$		$1.32 \cdot 10^{14}$	0.0	1.51	(C _{GRI} 189)
$\text{NH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$		$4.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 190)
$\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2$		$3.2 \cdot 10^{13}$	0.0	1.38	(C _{GRI} 191)
$\text{NH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}$		$2.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 192)
$\text{NH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2\text{O}$		$2.0 \cdot 10^{09}$	1.2	0.0	(C _{GRI} 193)
$\text{NH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{O}$		$4.61 \cdot 10^{05}$	2.0	27.21	(C _{GRI} 194)

Elementarreaktionen	A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^n \cdot \text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
$\text{NH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$	$1.28 \cdot 10^{06}$	1.5	0.42	(C _{GRI} 195)
$\text{NH} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}$	$1.5 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 196)
$\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.0	57.99	(C _{GRI} 197)
$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$	$2.16 \cdot 10^{13}$	-0.23	0.0	(C _{GRI} 198)
$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$3.65 \cdot 10^{14}$	-0.45	0.0	(C _{GRI} 199)
$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{NH}$	$3.0 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 200)
$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{HNO}$	$3.9 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 201)
$\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$	$4.0 \cdot 10^{13}$	0.0	15.28	(C _{GRI} 202)
$\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$9.0 \cdot 10^{07}$	1.5	-1.93	(C _{GRI} 203)
$\text{NNH} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}$	$3.3 \cdot 10^{08}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 204)
$\text{NNH} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H} + (\text{M}_2)$	$1.3 \cdot 10^{14}$	-0.11	20.85	(C _{GRI} 205)
$\text{NNH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{N}_2$	$5.0 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 206)
$\text{NNH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{N}_2$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 207)
$\text{NNH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{NO}$	$7.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 208)
$\text{NNH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{N}_2$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 209)
$\text{NNH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 210)
$\text{NNH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{N}_2$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 211)
$\text{H} + \text{NO} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{HNO} + (\text{M}_2)$	$4.48 \cdot 10^{19}$	-1.32	3.1	(C _{GRI} 212)
$\text{HNO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 213)
$\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NO}$	$9.0 \cdot 10^{11}$	0.72	2.76	(C _{GRI} 214)
$\text{HNO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \cdot 10^{07}$	1.9	-3.98	(C _{GRI} 215)
$\text{HNO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{NO}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	54.43	(C _{GRI} 216)
$\text{CN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{N}$	$7.7 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 217)
$\text{CN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}$	$4.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 218)
$\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}$	$8.0 \cdot 10^{12}$	0.0	31.23	(C _{GRI} 219)
$\text{CN} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{O}$	$6.14 \cdot 10^{12}$	0.0	-1.84	(C _{GRI} 220)
$\text{CN} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}$	$2.95 \cdot 10^{05}$	2.45	9.38	(C _{GRI} 221)
$\text{NCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$	$2.35 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 222)
$\text{NCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$	$5.4 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 223)
$\text{NCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H} + \text{CO}$	$2.5 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 224)
$\text{NCO} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 225)
$\text{NCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}_2$	$2.0 \cdot 10^{12}$	0.0	83.74	(C _{GRI} 226)
$\text{NCO} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{N} + \text{CO} + (\text{M}_2)$	$3.1 \cdot 10^{14}$	0.0	226.3	(C _{GRI} 227)
$\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	$1.9 \cdot 10^{17}$	-1.52	3.1	(C _{GRI} 228)
$\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}_2$	$3.8 \cdot 10^{18}$	-2.0	3.35	(C _{GRI} 229)
$\text{HCN} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{H} + \text{CN} + (\text{M}_2)$	$1.04 \cdot 10^{29}$	-3.3	530.05	(C _{GRI} 230)
$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}$	$2.03 \cdot 10^{04}$	2.64	20.85	(C _{GRI} 231)
$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$	$5.07 \cdot 10^{03}$	2.64	20.85	(C _{GRI} 232)
$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{OH}$	$3.91 \cdot 10^{09}$	1.58	111.37	(C _{GRI} 233)
$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HOCN} + \text{H}$	$1.1 \cdot 10^{06}$	2.03	55.98	(C _{GRI} 234)
$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HNCO} + \text{H}$	$4.4 \cdot 10^{03}$	2.26	26.8	(C _{GRI} 235)
$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{CO}$	$1.6 \cdot 10^{02}$	2.56	37.68	(C _{GRI} 236)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^n+1\text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
H+HCN+(M ₂)	\rightleftharpoons H ₂ CN+(M ₂)	3.3·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 237)
	LOW	1.4·10 ²⁶	-3.4	7.95	
H ₂ CN+N	\rightleftharpoons N ₂ +CH ₂	6.0·10 ¹³	0.0	1.67	(C _{GRI} 238)
C+N ₂	\rightleftharpoons CN+N	6.3·10 ¹³	0.0	192.68	(C _{GRI} 239)
CH+N ₂	\rightleftharpoons HCN+N	3.12·10 ⁰⁹	0.88	84.28	(C _{GRI} 240)
CH+N ₂ +(M·)	\rightleftharpoons HCNN+(M·)	3.1·10 ¹²	0.15	0.0	(C _{GRI} 241)
	LOW	1.3·10 ²⁵	-3.16	3.1	
	TROE	0.667 235.0	2117.0	4536.0	
CH ₂ +N ₂	\rightleftharpoons HCN+NH	1.0·10 ¹³	0.0	309.83	(C _{GRI} 242)
CH ₂ (S)+N ₂	\rightleftharpoons NH+HCN	1.0·10 ¹¹	0.0	272.14	(C _{GRI} 243)
C+NO	\rightleftharpoons CN+O	1.9·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 244)
C+NO	\rightleftharpoons CO+N	2.9·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 245)
CH+NO	\rightleftharpoons HCN+O	4.1·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 246)
CH+NO	\rightleftharpoons H+NCO	1.62·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 247)
CH+NO	\rightleftharpoons N+HCO	2.46·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 248)
CH ₂ +NO	\rightleftharpoons H+HNCO	3.1·10 ¹⁷	-1.38	5.32	(C _{GRI} 249)
CH ₂ +NO	\rightleftharpoons OH+HCN	2.9·10 ¹⁴	-0.69	3.18	(C _{GRI} 250)
CH ₂ +NO	\rightleftharpoons H+HCNO	3.8·10 ¹³	-0.36	2.43	(C _{GRI} 251)
CH ₂ (S)+NO	\rightleftharpoons H+HNCO	3.1·10 ¹⁷	-1.38	5.32	(C _{GRI} 252)
CH ₂ (S)+NO	\rightleftharpoons OH+HCN	2.9·10 ¹⁴	-0.69	3.18	(C _{GRI} 253)
CH ₂ (S)+NO	\rightleftharpoons H+HCNO	3.8·10 ¹³	-0.36	2.43	(C _{GRI} 254)
CH ₃ +NO	\rightleftharpoons HCN+H ₂ O	9.6·10 ¹³	0.0	120.58	(C _{GRI} 255)
CH ₃ +NO	\rightleftharpoons H ₂ CN+OH	10.0·10 ¹¹	0.0	91.06	(C _{GRI} 256)
HCNN+O	\rightleftharpoons CO+H+N ₂	2.2·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 257)
HCNN+O	\rightleftharpoons HCN+NO	2.0·10 ¹²	0.0	0.0	(C _{GRI} 258)
HCNN+O ₂	\rightleftharpoons O+HCO+N ₂	1.2·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 259)
HCNN+OH	\rightleftharpoons H+HCO+N ₂	1.2·10 ¹³	0.0	0.0	(C _{GRI} 260)
HCNN+H	\rightleftharpoons CH ₂ +N ₂	1.0·10 ¹⁴	0.0	0.0	(C _{GRI} 261)
HNCO+O	\rightleftharpoons NH+CO ₂	9.8·10 ⁰⁷	1.41	35.59	(C _{GRI} 262)
HNCO+O	\rightleftharpoons HNO+CO	1.5·10 ⁰⁸	1.57	184.22	(C _{GRI} 263)
HNCO+O	\rightleftharpoons NCO+OH	2.2·10 ⁰⁶	2.11	47.73	(C _{GRI} 264)
HNCO+H	\rightleftharpoons NH ₂ +CO	2.25·10 ⁰⁷	1.7	15.91	(C _{GRI} 265)
HNCO+H	\rightleftharpoons H ₂ +NCO	1.05·10 ⁰⁵	2.5	55.68	(C _{GRI} 266)
HNCO+OH	\rightleftharpoons NCO+H ₂ O	3.3·10 ⁰⁷	1.5	15.07	(C _{GRI} 267)
HNCO+OH	\rightleftharpoons NH ₂ +CO ₂	3.3·10 ⁰⁶	1.5	15.07	(C _{GRI} 268)
HNCO+(M ₂)	\rightleftharpoons NH+CO+(M ₂)	1.18·10 ¹⁶	0.0	354.71	(C _{GRI} 269)
HCNO+H	\rightleftharpoons H+HNCO	2.1·10 ¹⁵	-0.69	11.93	(C _{GRI} 270)
HCNO+H	\rightleftharpoons OH+HCN	2.7·10 ¹¹	0.18	8.88	(C _{GRI} 271)
HCNO+H	\rightleftharpoons NH ₂ +CO	1.7·10 ¹⁴	-0.75	12.1	(C _{GRI} 272)
HOCN+H	\rightleftharpoons H+HNCO	2.0·10 ⁰⁷	2.0	8.37	(C _{GRI} 273)
HCCO+NO	\rightleftharpoons HCNO+CO	9.0·10 ¹²	0.0	0.0	(C _{GRI} 274)
CH ₃ +N	\rightleftharpoons H ₂ CN+H	6.1·10 ¹⁴	-0.31	1.21	(C _{GRI} 275)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^n \cdot \text{s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
$\text{CH}_3 + \text{N} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2$		$3.7 \cdot 10^{12}$	0.15	-0.38	(C _{GRI} 276)
$\text{NH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2$		$5.4 \cdot 10^{05}$	2.4	41.51	(C _{GRI} 277)
$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$5.0 \cdot 10^{07}$	1.6	4.0	(C _{GRI} 278)
$\text{NH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{OH}$		$9.4 \cdot 10^{06}$	1.94	27.05	(C _{GRI} 279)
$\text{NH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{CO}$		$1.0 \cdot 10^{13}$	0.0	60.08	(C _{GRI} 280)
$\text{CN} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{NO}$		$6.16 \cdot 10^{15}$	-0.75	1.44	(C _{GRI} 281)
$\text{NCO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$		$3.25 \cdot 10^{12}$	0.0	-2.95	(C _{GRI} 282)
$\text{N} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$		$3.0 \cdot 10^{12}$	0.0	47.31	(C _{GRI} 283)
$\text{O} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$		$3.37 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 284)
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_2\text{CHO}$		$6.7 \cdot 10^{06}$	1.83	0.92	(C _{GRI} 285)
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_3\text{CHO}$		$1.1 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 286)
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$5.0 \cdot 10^{15}$	0.0	72.56	(C _{GRI} 287)
$\text{OH} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$		$8.0 \cdot 10^{09}$	0.5	-7.35	(C _{GRI} 288)
$\text{CH} + \text{H}_2 + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{CH}_3 + (\text{M}_2)$	LOW TROE	$1.97 \cdot 10^{12}$ $4.82 \cdot 10^{25}$ 0.578 122.0	0.43 -2.8 2535.0	-1.55 2.47 9365.0	(C _{GRI} 289)
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H} + \text{CO}_2$		$5.8 \cdot 10^{12}$	0.0	6.28	(C _{GRI} 290)
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{CH}_2\text{O}$		$2.4 \cdot 10^{12}$	0.0	6.28	(C _{GRI} 291)
$2\text{CH}_2 \longrightarrow 2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$		$2.0 \cdot 10^{14}$	0.0	46.01	(C _{GRI} 292)
$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$		$6.82 \cdot 10^{10}$	0.25	-3.91	(C _{GRI} 293)
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{CH}_2\text{CHO}$		$3.03 \cdot 10^{11}$	0.29	0.05	(C _{GRI} 294)
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$		$1.34 \cdot 10^{06}$	1.61	-1.61	(C _{GRI} 295)
$\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_2\text{CHO}$		$2.92 \cdot 10^{12}$	0.0	7.57	(C _{GRI} 296)
$\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{OH} + \text{CH}_3 + \text{CO}$		$2.92 \cdot 10^{12}$	0.0	7.57	(C _{GRI} 297)
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3 + \text{CO}$		$3.01 \cdot 10^{13}$	0.0	163.91	(C _{GRI} 298)
$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2$		$2.05 \cdot 10^{09}$	1.16	10.07	(C _{GRI} 299)
$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$		$2.05 \cdot 10^{09}$	1.16	10.07	(C _{GRI} 300)
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$		$2.34 \cdot 10^{10}$	0.73	-4.66	(C _{GRI} 301)
$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}$		$3.01 \cdot 10^{12}$	0.0	49.92	(C _{GRI} 302)
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_4 + \text{CO}$		$2.72 \cdot 10^{06}$	1.77	24.79	(C _{GRI} 303)
$\text{H} + \text{CH}_2\text{CO} + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHO} + (\text{M}_2)$	LOW TROE	$4.87 \cdot 10^{11}$ $1.01 \cdot 10^{42}$ 0.465 201.0	0.42 -7.63 1773.0	-7.35 16.14 5333.0	(C _{GRI} 304)
$\text{O} + \text{CH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{H} + \text{CH}_2 + \text{CO}_2$		$1.5 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 305)
$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{OH} + \text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$		$1.81 \cdot 10^{10}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 306)
$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{OH} + 2\text{HCO}$		$2.35 \cdot 10^{10}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 307)
$\text{H} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$		$2.2 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 308)
$\text{H} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$		$1.1 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 309)
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CO}$		$1.2 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 310)
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_2\text{OH}$		$3.01 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 311)
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + (\text{M}_2)$	LOW	$9.43 \cdot 10^{12}$ $2.71 \cdot 10^{74}$	0.0 -16.82	0.0 54.7	(C _{GRI} 312)

Elementarreaktionen		A_r $\left(\frac{\text{cm}^3(n-1)}{\text{mol}^n + 1 \text{ s}} \right)$	β (-)	E_a (kJ/mol)	Nr.
	TROE	0.153 291.0	2742.0	7748.0	
$\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7$		$1.93 \cdot 10^{05}$	2.68	15.56	(C _{GRI} 313)
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$		$1.32 \cdot 10^{06}$	2.54	28.29	(C _{GRI} 314)
$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$		$3.16 \cdot 10^{07}$	1.8	3.91	(C _{GRI} 315)
$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$		$3.78 \cdot 10^{02}$	2.72	6.28	(C _{GRI} 316)
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$		$0.9 \cdot 10^{00}$	3.65	29.95	(C _{GRI} 317)
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7 + (\text{M}_2)$		$2.55 \cdot 10^{06}$	1.6	23.86	(C _{GRI} 318)
	LOW	$3.0 \cdot 10^{63}$	-14.6	76.07	
	TROE	0.189 277.0	8748.0	7891.0	
$\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$		$9.64 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 319)
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 + (\text{M}_2) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + (\text{M}_2)$		$3.61 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 320)
	LOW	$4.42 \cdot 10^{61}$	-13.54	47.55	
	TROE	0.315 369.0	3285.0	6667.0	
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$		$4.06 \cdot 10^{06}$	2.19	3.73	(C _{GRI} 321)
$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{OH}$		$2.41 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 322)
$\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$		$2.55 \cdot 10^{10}$	0.26	-3.95	(C _{GRI} 323)
$\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \longrightarrow \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$		$2.41 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	(C _{GRI} 324)
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons 2 \text{C}_2\text{H}_5$		$1.93 \cdot 10^{13}$	-0.32	0.0	(C _{GRI} 325)

Tabelle A.3 C3-Reaktionsmechanismus für CH₄ mit 325 Elementarreaktionen, 52 Reaktionsspezies und Ar als inerte Spezies [124]. Die Stoßparameter sind in Gl. (A.3) beschrieben.

Insgesamt umfasst der Mechanismus elf Stoßparameter.

$$M_1 = 2.4 \text{ H}_2 + 15.4 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CH}_4 + 1.75 \text{ CO} + 3.6 \text{ CO}_2 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.83 \text{ Ar}$$

$$M_2 = 2 \text{ H}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CH}_4 + 1.5 \text{ CO} + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.7 \text{ Ar}$$

$$M_3 = 2 \text{ H}_2 + 6 \text{ O}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CH}_4 + 1.5 \text{ CO} + 3.5 \text{ CO}_2 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.5 \text{ Ar}$$

$$M_4 = 0.75 \text{ CO} + 1.5 \text{ CO}_2 + 1.5 \text{ C}_2\text{H}_6$$

$$M_5 = 2 \text{ CH}_4 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.63 \text{ Ar}$$

$$M_6 = 0.73 \text{ H}_2 + 3.65 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CH}_4 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.38 \text{ Ar} \quad (\text{A.3})$$

$$M_7 = 2 \text{ H}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ CH}_4 + 1.5 \text{ CO} + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.7 \text{ Ar}$$

$$M_8 = 2 \text{ H}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CH}_4 + 1.5 \text{ CO} + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6$$

$$M_9 = 2 \text{ H}_2 + 2 \text{ CH}_4 + 1.5 \text{ CO} + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6$$

$$M_{10} = 2 \text{ H}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CH}_4 + 1.5 \text{ CO} + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 0.625 \text{ Ar}$$

$$M_{11} = 2 \text{ H}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CH}_4 + 1.5 \text{ CO} + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1 \text{ Ar}$$

Literaturverzeichnis

- [1] ANDERSON, E., BAI Z. BISCHOF C. BLACKFORD S. DEMMEL J. DONGARRA J. DU CROZ J. GREENBAUM A. HAMMARLING S. MCKENNEY A. und D. SORENSEN: *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 3rd Auflage, 1999.
- [2] ARNOLD, J. H.: *Studies in Diffusion - Estimation of Diffusivities in Gaseous Systems*. Industrial and Engineering Chemistry, 22(10):1091–1095, 1930.
- [3] ASCHER, U. M. und L. R. PETZOLD: *Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, USA, 1st Auflage, 1998.
- [4] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 3rd Auflage, 2001.
- [5] BAJARD, J., KLA S. und J. MULLER: *BKM: A New Hardware Algorithm for Complex Elementary Functions*. IEEE Transactions on Computers, 43(8):955–963, 1994.
- [6] BAULCH, D. L., BOWMAN C. T. COBOS C. J. COX R. A. JUST TH. KERR J. A. PILLING M. J. STOCKER D. TROE J. TSANG W. WALKER R. W. und J. WARNATZ: *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement I*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 23(6):847–1033, 1994.
- [7] BAULCH, D. L., BOWMAN C. T. COBOS C. J. COX R. A. JUST TH. KERR J. A. PILLING M. J. STOCKER D. TROE J. TSANG W. WALKER R. W. und J. WARNATZ: *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 34(3):757–1397, 2005.
- [8] BELL, J.B., L.H. HOWELL und P. COLELLA: *An efficient second-order projection method for viscous incompressible flow*. AIAA Computational Fluid Dynamics Conference, 1991.
- [9] BIRD, R.B., W.E. STEWART und E.N. LIGHTFOOT: *Transport Phenomena*. Wiley International edition. Wiley, 2007.
- [10] BLOM, D. S., BIJL H. BIRKEN P. MEISTER A. und A. H. VAN ZUIJLEN: *Rosenbrock Time Integration for Unsteady Flow Simulations*. In: *5th International Conference on Computational Methods for Coupled Problems in Science and Engineering*, 2013.
- [11] BRAU, C. A. und R. M. JONKMAN: *Classical Theory of Rotational Relaxation in Diatomic Gases*. The Journal of Chemical Physics, 52(2):477–484, 1970.
- [12] BRONSTEIN, ILJA N., KONSTANTIN A. SEMENDJAJEW und GERHARD MUSIOL: *Taschenbuch der Mathematik*. Deutsch (Harri), 2005.
- [13] BURCAT, A.: *Thermochemical Data for Combustion Calculations*, Seiten 455–473. Springer, New York, 1984.
- [14] BURCAT, A und W. C. GARDINER: *Ideal Gas Thermochemical Data for Combustion and Air Pollution Use*, Seiten 489–538. Springer New York, New York, NY, 2000.
- [15] BURGOYNE, J.H. und F. WEINBERG: *A method of analysis of a plane combustion wave*. Symposium (International) on Combustion, 4(1):294–302, 1953.
- [16] BURRAGE, K.: *A Special Family of Runge-Kutta Methods for Solving Stiff Differential Equations*. BIT Numerical Mathematics, 18(1):22–41, 1978.
- [17] BUTCHER, J. C.: *Implicit Runge-Kutta Processes*. Mathematics of Computation, 18(85):50–64, 1964.

-
- [18] BUTCHER, J. C.: *On Runge-Kutta Processes of High Order*. Journal of the Australian Mathematical Society, 4(2):179–194, 1964.
- [19] BUTCHER, J. C.: *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. John Wiley & Sons, Southern Gate, England, 2nd Auflage, 2008.
- [20] BUTCHER, J. C. und G. WANNER: *Runge-Kutta methods: some historical notes*. Applied Numerical Mathematics, 22(1-3):113–151, 1996.
- [21] BYRNE, G. D. und A. M. DEAN: *The Numerical Solution of Some Kinetics Models with VODE and CHEMKIN II*. Computers and Chemistry, 17(3):297–302, 1993.
- [22] CHAPMAN, S. und T.G. COWLING: *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*. Cambridge Mathematical Library. Cambridge University Press, 1970.
- [23] CHASE, M. W.: *NIST-JANAF thermochemical tables*. American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 4 Auflage, 1998.
- [24] CHATTERJEE, D., DEUTSCHMANN O. und J. WARNATZ: *Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst*. Faraday Discussions, 119:371–384, 2001.
- [25] CHEN, J. H., ECHEKKI T. und W. KOLLMANN: *The Mechanism of Two-Dimensional Pocket Formation in Lean Premixed Methane-Air Flames with Implications to Turbulent Combustion*. Combustion and Flames, 116(1-2):15–48, 1999.
- [26] CHEN, J. H. ET. AL: *Terascale direct numerical simulations of turbulent combustion using S3D*. Computational Science and Discovery, 2:31pp, 2009.
- [27] CHORIN, A.J.: *Numerical solution of the Navier-Stokes equations*. Mathematics of Computation, 22:745–762, 1968.
- [28] COURANT, R., FRIEDRICHS K. und H. LEWY: *Über die partiellen Differenzengleichungen der mathematischen Physik*. Mathematische Annalen, 100(1):32–74, 1928.
- [29] CRAMER, G.: *Introduction a l'analyse des lignes courbes algebriques*. Freres Cramer & Cl. Philbert Geneve, 1750.
- [30] CURTISS, C. F. und J. O. HIRSCHFELDER: *Integration of Stiff Equations*. Proceedings of the National Academy of Sciences.
- [31] DAHLQUIST, G.: *Convergence and stability in the numerical integration of ordinary differential equations*. Mathematica Scandinavica, 4(1):33–53, 1956.
- [32] DAHLQUIST, G.: *A Special Stability Problem for Linear Multistep Methods*. BIT Numerical Mathematics, 3(1):27–43, 1963.
- [33] DEUTSCHMANN, O., BEHRENDT F. und J. WARNATZ: *Modelling and simulation of heterogeneous oxidation of methane on a platinum foil*. Catalysis Today, 21:461–470, 1994.
- [34] DEUTSCHMANN, O., MAIER L. I. RIEDEL U. STROEMANN A. H. und R. W. DIBBLE: *Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum*. Catalysis Today, 59:141–150, 2000.
- [35] DEUTSCHMANN, O., L. D. SCHMIDT und J. WARNATZ: *Simulation of Reactive Flow in a Partial Oxidation Reactor with Detailed Gas Phase and Surface Chemistry Models*, Seiten 368–375. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [36] DEUTSCHMANN, O., R. SCHWIEDEMOCH, L. I. MAIER und D. CHATTERJEE.
- [37] DEUTSCHMANN, O., S. TISCHER, C. CORREA, D. CHATTERJEE, S. KLEDITZSCH, V. N. JANARDHANAN, N. MLADENOV, H. D. NINH, H. KARADENIZ und M. HETTEL: *DETCHEM Software package, 2.5 ed*. Technischer Bericht, www.detchem.com, Karlsruhe, 2014.
- [38] DEUTSCHMANN, O., SCHMIDT R. BEHRENDT F. und J. WARNATZ: *Numerical Modeling of Catalytic Ignition*. Symposium (International) on Combustion, 26(2):1747–1754, 1996.

- [39] DUNCAN, J. B. und H. L. TOOR: *An Experimental Study of Three Component Gas Diffusion*. American Institute of Chemical Engineers, 8(1):38–41, 1962.
- [40] ECHEKKI, T. und J. H. CHEN: *Unsteady Strain Rate and Curvature Effects in Turbulent Premixed Methane-Air Flames*. Combustion and Flame, 106(1-2):184–202, 1996.
- [41] ECHEKKI, T. und J. H. CHEN: *Direct numerical simulation of autoignition in non-homogeneous hydrogen-air mixtures*. Combustion and Flame, 134(3):169–192, 2004.
- [42] ERN, A. und V. GIOVANGIGLI: *Multicomponent Transport Algorithms*. Springer Berlin, 1994.
- [43] FERZIGER, J. H. und M. PERIĆ: *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2002.
- [44] FICK, A.: *Ueber Diffusion*. Annalen der Physik, 170(1):59–86, 1855.
- [45] FINLAYSON, B. A.: *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*. McGraw Hill, New York, USA, 1980.
- [46] FIORINA, B., BARON R. GICQUEL O. THEVENIN D. CARPENTIER S. DARABIHA N.: *Modelling non-adiabatic partially premixed flames using flame-prolongation of ILDM*. Combustion Theory and Modelling, 7(3):449–470, 2003.
- [47] GEAR, C. W.: *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, England, 1971.
- [48] GILBERT, R. G., K. LUTHER und J. TROE: *Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 87(2):169–177, 1983.
- [49] GILLILAND, E. R.: *Diffusion Coefficients in Gaseous Systems*. Industrial and Engineering Chemistry, 26(6):681–685, 1934.
- [50] GIOVANGIGLI, V.: *Multicomponent Flow Modeling*. Birkhäuser Boston, 1999.
- [51] GOODWIN, DAVID G., HARRY K. MOFFAT und RAYMOND L. SPETH: *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*. <http://www.cantera.org>, 2016. Version 2.2.1.
- [52] GROUT, R. W., A. GRUBER, H. KOLLA, P.-T. BREMER, J. C. BENNETT, A. GYULASSY und J. H. CHEN: *A direct numerical simulation study of turbulence and flame structure in transverse jets analysed in jet-trajectory based coordinates*. Journal of Fluid Mechanics.
- [53] GROUT, R. W., A. GRUBER, C. S. YOO und J. H. CHEN: *Direct numerical simulation of flame stabilization downstream of a transverse fuel jet in cross-flow*. Proceedings of the Combustion Institute, 33(1):1629 – 1637, 2011.
- [54] GRUBER, A., P. S. SALIMATH und J. H. CHEN: *Direct numerical simulation of laminar flame-wall interaction for a novel H₂-selective membrane/injector configuration*. International Journal of Hydrogen Energy, 39(11):5906 – 5918, 2014.
- [55] GRUBER, A., R. SANKARAN, E. R. HAWKES und J. H. CHEN: *Turbulent flame-wall interaction: a direct numerical simulation study*. Journal of Fluid Mechanics.
- [56] HAIRER, E., S. P. NØRSETT und G. WANNER: *Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems*. Springer-Verlag, New York, USA, 2nd Revised Edition Auflage, 2009.
- [57] HAIRER, E., S. P. NØRSETT und G. WANNER: *Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd Revised Edition Auflage, 2010.
- [58] HANSON, R., PRATT D. T. und D. J. SEERY: *Combustion Theory*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, USA, 2nd Auflage, 1985.
- [59] HAWKES, E. R. und J. H. CHEN: *Comparison of direct numerical simulation of lean premixed methane-air flames with strained laminar flame calculations*. Combustion and Flame, 144(1-2):112 – 125, 2006.

-
- [60] HAWKES, E. R., R. SANKARAN, J. C. SUTHERLAND und J. H. CHEN: *Scalar mixing in direct numerical simulations of temporally evolving plane jet flames with skeletal CO/H₂ kinetics*. Proceedings of the Combustion Institute, 31(1):1633 – 1640, 2007.
- [61] HERMANN, R. T. E.: *Laminar Burning Velocities of Methane-Hydrogen-Air Mixtures*. Doktorarbeit, Technische Universität Eindhoven, Eindhoven, 2007.
- [62] HEUN, K.: *Neue Methoden zur approximativen Integration der Differentialgleichungen einer unabhängigen Veränderlichen*. Zeitschrift für Mathematik und Physik, 45(1):23–38, 1900.
- [63] HINDMARSH, A. C.: *Construction of Mathematical Software. Part III: The Control of Error in the GEAR Package for Ordinary Differential Equations*. Technischer Bericht UCID-30050, Lawrence Livermore Laboratory.
- [64] HINDMARSH, A. C.: *ODEPACK, A Systematized Collection of ODE Solvers*. In: *Scientific Computing, R.S. Stepleman (eds.)*, Band 1, Seiten 55–64. North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1983.
- [65] HIRSCHFELDER, J. O., C. F. CURTISS und R. B. BIRD: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, New York, 2. Auflage, 1964.
- [66] HOLLEMAN, A. F. und E. WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, Germany, 102nd Auflage, 2007.
- [67] HOUWEN, P. J. VAN DER: *Explicit Runge-Kutta Formulas with Increased Stability Boundaries*. Numerische Mathematik, 20(2):149–164, 1972.
- [68] (IEA), INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *Key World Energy Statistic*. Technischer Bericht, Energy Statistics Division, 2015.
- [69] JOHN, V., MATTHIES G. und J. RANG: *A comparison of time-discretization/linearization approaches for the incompressible Navier-Stokes equations*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 195(44-47):5995–6010, 2005.
- [70] JOHN, V. und J. RANG: *Adaptive time step control for the incompressible Navier-Stokes equations*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 199(9-12):514–524, 2010.
- [71] JOHN, VOLKER: *Numerical Mathematics II*. University Lecture, 2013.
- [72] KANTABUTRA, V.: *On Hardware for Computing Exponential and Trigonometric Functions*. IEEE Transactions on Computers, 45(3):328–339, 1996.
- [73] KAPS, P. und P. RENTROP: *Generalized Runge-Kutta Methods of Order Four with Stepsize Control for Stiff Ordinary Differential Equations*. Numerische Mathematik, 1979.
- [74] KAPS, P. und G. WANNER: *A Study of Rosenbrock Type Methods of High Order*. Numerische Mathematik, 38(2):279–298, 1981.
- [75] KEE, R. J., COLTRIN M. E. und P. GLARBORG: *Chemically Reacting Flow*. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2003.
- [76] KEE, R. J., F. M. RUPLEY und J. A. MILLER: *CHEMKIN-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*. Technischer Bericht, 1989.
- [77] KEE, R. J., RUPLEY F. M., MEEKS E. und J. A. MILLER: *CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical and Plasma Kinetics*. Technischer Bericht SAND96-8216, Sandia National Laboratories, 1996.
- [78] KETELHEUN, A., G. KUENNE und J. JANICKA: *Heat Transfer Modeling in the Context of Large Eddy Simulation of Premixed Combustion with Tabulated Chemistry*. Flow Turbulent Combustion, 91:867–893, 2013.
- [79] KIM, J. und P. MOIN: *Application of a fractional-step method to incompressible Navier-Stokes equations*. Journal of Computational Physics, 59(2):308 – 323, 1985.

-
- [80] KNAPPSTEIN, R., G. KUENNE, T. MEIER, A. SADIKI und J. JANICKA: *Evaluation of coal particles volatiles reaction by using detailed kinetics and FGM tabulated chemistry*. Fuel, 2016.
- [81] KUENNE, G.: *Large Eddy Simulation of Premixed Combustion Using Artificial Flame Thickening Coupled with Tabulated Chemistry*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2012.
- [82] KUTTA, WILHELM: *Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen*. Zeitschrift für Mathematik und Physik, 46(1):435–453, 1901.
- [83] KÜNN, G., KETELHEUN A. und J. JANICKA: *LES modeling of premixed combustion using a thickened flame approach coupled with FGM tabulated chemistry*. Combustion and Flame, 158(9):1750–1767, 2011.
- [84] LEHNHÄUSER, T.: *Eine effiziente numerische Methode zur Gestaltoptimierung von Strömungsgebieten*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2014.
- [85] LEHNHÄUSER, T. und M. SCHÄFER: *Improved linear interpolation practice for finite-volume schemes on complex grids*. International Journal for Numerical Methods in Fluids, 38:625–645, 2002.
- [86] LI, H.: *Solving Stiff ODEs*. <http://lh3lh3.users.sourceforge.net/solveode.shtml>, Dezember 2014.
- [87] LUBICH, C. und M. ROCHE: *Rosenbrock Methods for Differential-algebraic Systems with Solution-dependent Singular Matrix Multiplying the Derivative*. Computing, 43(4):325–342, 1990.
- [88] MATHUR, S. und P. K. TONDON: *Thermal conductivity of binary, ternary and quaternary mixtures of rare gases*. Molecular Physics, 12(6):569–579, 1967.
- [89] MCBRIDE, B. J., GORDON S. und M. A. RENO: *Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species*. Technischer Bericht NASA-TM-4513, National Aeronautics and Space Administration, 1993.
- [90] MEIER, W., P. WEIGAND, X. R. DUAN und R. GIEZENDANNER-THOBEN: *Detailed characterization of the dynamics of thermoacoustic pulsations in a lean premixed swirl flame*. Combustion and Flame, 150(1–2):2 – 26, 2007.
- [91] MENEVEAU, C. und T. POINSOT: *Stretching and quenching of flamelets in premixed turbulent combustion*. Combustion and Flame, 86:311–332, 1991.
- [92] MOUREAU, V., P. DOMINGO und L. VERVISCH: *From Large-Eddy Simulation to Direct Numerical Simulation of a lean premixed swirl flame: Filtered laminar flame-PDF modeling*. Combustion and Flame, 158(7):1340 – 1357, 2011.
- [93] MOUREAU, V. und G. LARTIGUE: *YALES2*, 2011.
- [94] NØRSETT, S. P.: *C-Polynomials for rational approximation to the exponential function*. Numerische Mathematik, 25(1):39–56, 1975.
- [95] NØRSETT, S. P. und A. WOLFBRANDT: *Attainable Order of Rational Approximations to the Exponential Function with Only Real Poles*. BIT Numerical Mathematics, 17(2):200–208, 1977.
- [96] NØRSETT, S. P. und A. WOLFBRANDT: *Order conditions for Rosenbrock-type methods*. Numerische Mathematik, 32(1):1–15, 1979.
- [97] OIJEN, J. A. V.: *Flamelet-Generated Manifolds: Development and Application to Premixed Laminar Flames*. Doktorarbeit, Technische Universität Eindhoven, Eindhoven, 2002.
- [98] PARKER, J. G.: *Rotational and Vibrational Relaxation in Diatomic Gases*. Physics of Fluids, 2(4):449–462, 1959.
- [99] PERIC, M.: *A finite volume method for the prediction of three-dimensional fluid flow in complex ducts*. Doktorarbeit, University of London, London, 1985.
- [100] PETERS, N. und B. ROGG: *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 1993.

-
- [101] PETZOLD, L und A HINDMARSH: *LSODA (Livermore Solver of Ordinary Differential Equations)*. Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, 24, 1997.
- [102] PETZOLD, L. R.: *A Description of DASSL: A Differential/Algebraic System Solver*. Technischer Bericht SAND82-8637, Sandia National Laboratories, 1982.
- [103] POINSOT, T. und D. VEYNANTE: *Theoretical and Numerical Combustion*. Edwards, USA, 2nd Auflage, 2005.
- [104] POPE, S.B.: *Turbulent Flows*. Cambridge University Press, 2000.
- [105] POPP, P. und M. BAUM: *Analysis of Wall Heat Fluxes, Reaction Mechanisms, and Unburnt Hydrocarbons during the Head-on Quenching of a Laminar Methane Flame*. Combustion and Flame, 108(3):327–348, 1997.
- [106] PRESS, W. H., TEUKOLSKY S. A. VETTERLING W. T. und B. P. FLANNERY: *Numerical Recipes in FORTRAN*. Cambridge University Press, New York, 2 Auflage, 1992.
- [107] RADHAKRISHNAN, K. und A. C. HINDMARSH: *Description and use of LSODE, the Livermore solver for ordinary differential equations*. Technischer Bericht UCRL-ID-113855, Livermore National Laboratory Report, Livermore, 1993.
- [108] RANG, J. und L. ANGERMANN: *New Rosenbrock Methods of Order 3 for PDAES of Index 2*. In: *Proceedings of Equadiff-11*, Czecho-Slovak series, Bratislava, 2005.
- [109] ROBERTSON, H. H.: *The solution of a set of reaction rate equations*. In: WALSH, J. (Herausgeber): *Numerical Analysis: An Introduction*, Seiten 178–182. Academic Press, 1966.
- [110] ROSENBROCK, H. H.: *Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations*. The Computer Journal, 5(4):329–330, 1963.
- [111] RUNGE, C.: *Über die numerische Auflösung von Differentialgleichungen*. Mathematische Annalen, 46:167–178, 1895.
- [112] SAAD, Y.: *SPARSEKIT: A Basic Tool Kit for Sparse Matrix Computations*. Technischer Bericht, CSRD, University of Illinois and NASA Ames Research Center, 1994.
- [113] SAFTA, C., NAJM H. und O. KNIO: *TCHem - A Software Toolkit for the Analysis of Complex Kinetic Models*. Technischer Bericht SAND2011-3282, Sandia National Laboratories, Livermore, 2011.
- [114] SANDU, A., VERWER J. G. BLOM J. G. SPEE E. J. CARMICHAEL G. R. und F. A. POTRA: *Benchmarking Sti ODE Solvers for Atmospheric Chemistry Problems II: Rosenbrock Solvers*. Technischer Bericht No. 90/1996, Reports on Computational Mathematics, 1996.
- [115] SANKARAN, R., E. R. HAWKES, J. H. CHEN, T. LU und C. K. LAW: *Structure of a spatially developing turbulent lean methane-air Bunsen flame*. Proceedings of the Combustion Institute, 31(1):1291 – 1298, 2007.
- [116] SANKARAN, R., H. G. IM, E. R. HAWKES und J. H. CHEN: *The effects of non-uniform temperature distribution on the ignition of a lean homogeneous hydrogen-air mixture*. Proceedings of the Combustion Institute, 30(1):875 – 882, 2005.
- [117] SCHERER, R.: *A Necessary Condition for B-Stability*. BIT Numerical Mathematics, 19(1):111–115, 1979.
- [118] SCHNEIDER, S. Persönliche Kommunikation, 2014.
- [119] SCHNEIDER, S., A. DREIZLER und D. GEYER: *Raman/Rayleigh Spectroskopie in vorgemischten Methanflammen mit Wasserstoffaddition*. In: *27. Deutscher Flammentag: Verbrennung und Feuerung*, 2015.
- [120] SCHÄFER, M.: *Computational Engineering - Introduction to Numerical Methods*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2006.

- [121] SHAMPINE, L. F.: *Implementation of Rosenbrock Methods*. ACM Transactions on Mathematical Software, 8(2):93–113, 1982.
- [122] SHAMPINE, L. F.: *Stiffness and the Automatic Selection of ODE Codes*. Journal of Computational Physics, 54(1):74–86, 1984.
- [123] SHAMPINE, L. F.: *Conervation Laws and the Numerical Solution of ODEs*. Computers and Mathematics with Applications, 12(6):1287–1296, 1986.
- [124] SMITH, G. P. ET AL: *GRI 3.0 - Reaction Mechanism for Methane*. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, Dezember 2012.
- [125] SMOOKE, M. D. und V. GIOVANGIGLI: *Formulation of the premixed and nonpremixed test problems*. In: *Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames*, Band 384 der Reihe *Lecture Notes in Physics*, Seiten 1–28. Springer, Berlin Heidelberg, 1991.
- [126] SOMERS, B.: *The Simulation of Flat Flames with Detailed and Reduced Chemical Models*. Doktorarbeit, Technische Universität Eindhoven, Eindhoven, 1994.
- [127] SOMERS, L.M. T., DE GOEY L.P.H.: *A Numerical Study of a Premixed Flame on a Slit Burner*. Combustion Science and Technology, 108(1-3):121–132, 1995.
- [128] SPURK, J. H.: *Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen*. Springer, Berlin, 2007.
- [129] STANDARDS, NATIONAL INSTITUTE OF und TECHNOLOGY: *NIST Chemistry WebBook, Standard Reference Database Number 69*, 2016.
- [130] STEFAN, J. *Sitzungsberichte Akad. Wiss. Wien II*, 68:325, 1874.
- [131] STEWART, P.H., C.W. LARSON und D.M. GOLDEN: *Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. 2. Application to $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$* . Combustion and Flame, 75(1):25 – 31, 1989.
- [132] STONE, H. L.: *Iterative Solution of Implicit Approximations of Multidimensional Partial Differential Equations*. SIAM Journal on Numerical Analysis, 5(3):530–558, 1968.
- [133] TISCHER, S., C. CORREA und O. DEUTSCHMANN: *Transient three-dimensional simulations of a catalytic combustion monolith using detailed models for heterogeneous and homogeneous reactions and transport phenomena*. Catalysis Today, 69(1–4):57 – 62, 2001.
- [134] TRAHAN, J., KAW A. und K. MARTIN: *Computational Time for Finding the Inverse of a Matrix: LU Decomposition vs. Naïve Gaussian Elimination*.
- [135] TROE, J.: *Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 87(2):161–169, 1983.
- [136] VAGELOPOULOS, C. M. und F. N. EGOLFOPOULOS: *Direct experimental determination of laminar flame speeds*. Symposium (International) on Combustion, 27(1):513 – 519, 1998.
- [137] VELDTHUIZEN, M. VAN: *D-stability and Kaps-Rentrop-methods*. Computing, 32(3):229–237, 1984.
- [138] VERWER, J. G., SPEE E. J. BLOM J. G. und W. HUNSDORFER: *A Second-Order Rosenbrock Method Applied to Photochemical Dispersion Problems*. SIAM Journal on Scientific Computing, 20(4):1456–1480, 1999.
- [139] VEYNANTE, D. und V. MOUREAU: *Analysis of dynamic models for large eddy simulations of turbulent premixed combustion*. Combustion and Flame, 162(12):4622 – 4642, 2015.
- [140] VOSS, D. A. und A. Q. M. KHALIQ: *Parallel Rosenbrock methods for chemical systems*. Computers and Chemistry, 25(1):101–107, 2001.
- [141] WARNATZ, J.: *Influence of Transport Models and Boundary Conditions on Flame Structure*, Seiten 87–111. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1982.
- [142] WARNATZ, J.: *The Mechanism of High Temperature Combustion of Propane and Butane*. Combustion Science and Technology, 34(1-6):177–200, 1983.

- [143] WARNATZ, J., MASS U. und R. W. DIBBLE: *Combustion*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 4th Auflage, 2006.
- [144] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [145] WILKE, C. R.: *A Viscosity Equation for Gas Mixtures*. Journal of Chemical Physics, 18(4):517–519, 1950.
- [146] WILLIAMSON, J. H.: *Low-Storage Runge-Kutta Schemes*. Journal of Computational Physics, 35(1):48–56, 1980.
- [147] YOUNG, D.M. und D.R. KINCAID: *The ITPACK package for large sparse linear systems*. In: SCHULTZ, M. (Herausgeber): *Elliptic Problem Solvers*, Seiten 163 – 185, New York, 1981. Academix Press.
- [148] ZHOU, G., DAVIDSON L. und E. OLSSON: *Transonic inviscid/turbulent airfoil flow simulations using a pressure based method with high order schemes*. In: *14th International Conference on Numerical Methods in Fluid Dynamics*, Band 453 der Reihe *Lecture Notes in Physics*, Seiten 372–378, 1995.

Lebenslauf

Name	Thorsten Meier	
Geburtsdatum	01. April 1985	
Geburtsort	Baden-Baden	
Schulbildung	09/1995 – 07/1996	Bachschloss-Hauptschule, Bühl
	09/1996 – 07/2002	Lothar-von-Kübel-Realschule, Sinzheim Mittlere Reife
	09/2002 – 07/2005	Technisches-Gymnasium, Bühl Allgemeine Hochschulreife
Studium	04/2006 – 05/2011	Karlsruher Institut für Technologie Fachrichtung: Chemie Vertiefungen: Technische Chemie Abschluss zum Dipl.-Chem.
	07/2011 – 12/2016	Technische Universität Darmstadt Fachrichtung: Maschinenbau Promotion
Zivildienst	07/2005 – 04/2006	Pfarrgemeinde St.Martin, Sinzheim
Beruf	07/2011 – 12/2015	Technische Universität Darmstadt Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut Energie- und Kraftwerkstechnik